



Nano-matériaux hybrides pour l'élimination de micro-polluants organiques (HAP) dans les effluents aqueux

Nadine Bou Orm

► To cite this version:

Nadine Bou Orm. Nano-matériaux hybrides pour l'élimination de micro-polluants organiques (HAP) dans les effluents aqueux. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10273 . tel-01247532

HAL Id: tel-01247532

<https://theses.hal.science/tel-01247532>

Submitted on 4 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 06/12/2012

par

Mme. BOU ORM Nadine

TITRE :

Nano-matériaux hybrides pour l'élimination de micro-polluants organiques (HAP) dans les effluents aqueux

Directeur de thèse : Pr. Stéphane DANIELE
Co-encadrant de thèse : Dr. Laurent DJAKOVITCH

JURY :

Pr. BEGIN-COLIN Sylvie, Université de Strasbourg
Dr. WONG CHI MAN Michel, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Pr. DUCLAUX Laurent, Université de Savoie
Pr. DANIELE Stéphane, Université Lyon 1
Dr. DJAKOVITCH Laurent, IRCELYON

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-encadrant

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

Table de symboles et abréviations

ACY	Acénaphtylène
ACP	Acénaphtène
ANT	Anthracène
ATD (DTA, Differential Thermal Analysis)	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BaA	Benz[a]anthracène
BaP	Benzo[a]pyrène
BbF	Benzo[b]fluoranthène
BgP	Benzo[ghi]perylène
BkF	Benzo[k]fluoranthène
BET	Brunauer-Emett-Teller
CHR	Chrysène
DbA	Dibenz[a,h]anthracène
DRX (X-Ray Diffraction)	Diffraction de Rayons X sur poudre
EtOH	Ethanol
EPA US	Environmental Protection Agency- USA
FLR	Fluorène
FLT	Fluoranthène
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HO ⁱ Pr	Isopropanol
IcP	Indéno [1, 2,3-cd] pyrène
ⁱ Pr	Isopropyle
J	Constante de couplage
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MS	Spectrométrie de Masse
NAP	Naphtalène
N ⁿ Bu ₄ Br	Bromure de tétrabutylammonium
ⁿ Pr	n-propyle
Ph	Phényle
PHE	Phénanthrène
PYR	Pyrène
POP	Polluants Organiques Persistants
R	Alkyle
RMN	Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
SPE	Extraction en phase solide
T	Température
T. A.	Température ambiante
THF	Tétrahydrofurane
Ti(O ⁱ Pr) ₄	Tétra isopropoxyde de titane
TiO ₂	Dioxyde de titane

A **mes parents** qui m'ont soutenu tout au long de ma vie dans les moments difficiles, dans mes études, et dans ce moment particulier de la thèse.

A **mon mari** qui m'a supportée tous les jours pendant cette thèse,

Cette thèse est un peu la votre...

REMERCIEMENTS

Mes travaux de thèse se sont déroulés d'octobre 2009 à décembre 2012 dans l'équipe « Matériaux fonctionnels et nanostructurés » de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon « IRCELYON » dirigé par Monsieur **Michel LACROIX**. Je le remercie de m'avoir accueilli à IRCELYON pendant ces trois années.

Je tiens à remercier le pôle **AXELERA**, le cluster Chimie de la région Rhône-Alpes, le programme **CEDRE**, et **l'EGIDE PHC Brancusi** d'avoir financé cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du jury de ma thèse : Madame **Sylvie GEGIN-COLIN** Professeur à l'Université de Strasbourg, Monsieur **Michel WONG CHI MAN**, Directeur de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Montpellier, pour avoir accepté de juger mes travaux en tant que rapporteurs et Monsieur **Laurent DUCLAUX**, Professeur à l'Université de Savoie pour avoir aimablement accepté de participer à ce jury. J'attache une importance particulière au jugement qu'ils porteront sur ce travail car il représente pour moi le motif à poursuivre ma vie professionnelle dans la recherche scientifique.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Monsieur **Stéphane DANIELE**, Professeur à l'Université Claude Bernard LYON 1, pour m'avoir agréablement encadré, écouté, pour sa gentillesse, sa patience, son savoir, ses discussions, ses réflexions, et surtout pour ses qualités humaines.

Je remercie également Monsieur **Laurent DJAKOVITCH**, mon co-encadrant, et directeur de recherches au CNRS, pour m'avoir également encadrée et avoir introduit les grandes lignes de la partie synthèse organique de ma thèse. Je vous remercie, tous les deux, pour votre confiance, votre encouragement, votre disponibilité et votre perfectionnisme. Je vous suis reconnaissante pour les apports scientifiques et les conseils pertinents que vous m'avez prodigués tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement l'ensemble des membres de services scientifiques qui ont participé à accomplir ce travail : **Chantal LORENTZ** (RMN solide), **Noëlle CRISTIN** et **Pascal MASCUNAN** (Analyse chimique), **Pierre DELICHÈRE** et **Swamy PRAKASH** (XPS), **Françoise BOSSELET** et **Gérard BERGERET** (DRX) de l'IRCELYON ; **Cécile CREN**, **Laure WUEST** et **Cédric FRATTA** du Service Central d'Analyse à Solaize pour la collaboration efficace concernant les analyses des HAP; **Didier FOURNIER** et **Florent PERRET** à l'Université Lyon 1 avec qui j'ai passé des échantillons en ATG et sur le lyophilisateur; **Guido PINTACUDA** du Centre européen de RMN à très hauts champs pour sa contribution dans la compréhension des RMN du solide ^{31}P ; **Cristian MATEI** et **Daniela BERGER**, professeurs à la Polytechnique de Bucarest en Roumanie qui m'ont permis d'explorer leur récent microscope à balayage et avec qui j'ai passé des moments inoubliables à Bucarest.

Je n'oublie pas les gens qui ont travaillé avec moi sur cette thèse, **Walid AL MAKSOUD**, qui m'a aidée à démarrer cette thèse sur la partie catalyse et couplage de Heck, **Yasmina DKHISSI** ma

stagiaire en M2 recherche et qui a bien contribué à l'avancement de la partie organique de ce travail ; et **Andreea IORGU** ma stagiaire Roumaine avec qui j'ai travaillé sur un autre sujet de recherche, son aide est bien sûr à apprécier.

Je désire également remercier tous les personnels de l'équipe « Matériaux fonctionnels et nanostructurés » pour leurs discussions fructueuses et leurs remarques bénéfiques au cours des réunions hebdomadaires : **Gwenaëlle, Shashank, Aude, Alain, Jean-Luc, Thibaut, Franck, Christophe, Marlène, ...** Et aussi **Guillaume, Nelly et Marie** de l'équipe « biovert », les discussions avec eux étaient très enrichissantes pour moi.

Je n'oublie pas mes amis qui sont encore à IRCELYON ou ceux qui sont partis : **Sarah, Reem, Sihem, Matthieu, Violaine, Kevin, Diala, Jinane, Gwenaëlle, Christophe, Fatima (ANNANI et AL MOKADDEM), Adrien, Dusan, Gareth, Brusse, Virginie, Nicolas, Hao ...** pour leur gentillesse, leurs discussions scientifiques ou non scientifiques et pour l'ambiance amicale assurée pendant mon séjour à l'IRCELYON.

Une personne que je ne dois jamais oublier et qui m'a été d'un vrai support pendant les moments de bonheur et d'angoisse, un grand merci à toi **Lina**, je ne trouve même pas les mots pour te remercier, tu as été pour moi une vraie sœur et tu le seras pour l'éternité !

J'associe tous les membres de ma famille, mon père **Hassan**, ma mère **Ratiba**, mes frères, et ma sœur... dont la compréhension, le soutien moral et la patience ont été les atouts majeurs pour poursuivre mes études. Comme tout le monde, je me permets de vous dire que vous êtes les meilleurs parents du monde, les sacrifices que vous avez faits pour nous élever et nous éduquer dans des circonstances difficiles au Liban, le pays qui demande à ses citoyens plus qu'il ne leur apporte, nous ont permis avec mes frères et sœur d'arriver à ce que nous désirons. Je n'oublierai surtout pas de remercier également ma belle famille qui m'a soutenue pendant mes années de thèse.

Enfin, je ne trouve pas les mots pour exprimer ma reconnaissance à **Abdullah**, mon magnifique mari, qui tous les soirs a su écouter 'à distance' mes lamentations et a été présent dans tous les moments difficiles. Ton amour et ton encouragement ont bien 'catalysé' la réalisation des dernières lignes de mes études. Gérer notre relation à distance nous a été également un autre sujet de thèse que nous avons pu passer avec excellence grâce à ta bonne humeur, ta sagesse, et à ta patience mais aussi la mienne.

Sommaire

Introduction générale	8
-----------------------------	---

Chapitre I: Introduction bibliographique

I. Introduction	15
-----------------------	----

II. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :	15
---	----

II.1. Définition :	15
II.2. Propriétés physicochimiques des HAP :	16
II.2.1. Propriétés chimiques :	16
II.2.2. Propriétés physiques :	17
II.3. Origine de la pollution par les HAP :	19
II.4. Toxicité des HAP et les réglementations	21
II.5. Présence des HAP dans les effluents aqueux:	22
II.6. Elimination des HAP	26
II.6.1. Traitements biologiques :	26
II.6.2. Traitements chimiques :	26
II.6.3. Traitements physiques :	27
II.7. Les adsorbants carbonés et/ou nano-structurés	28
II.7.1 Les adsorbants nano-structurés	31

III. TiO ₂ et le procédé sol-gel	34
---	----

III.1. Les différentes phases de dioxyde de titane et leurs propriétés thermodynamiques	34
III.2. La production industrielle de TiO ₂	35
III.3. Techniques de préparation de nanoparticules de TiO ₂	37
III.4. Le procédé sol-gel et les alcoxydes	39
III.4.1 Le procédé sol-gel	39
III.4.2 Les alcoxydes de titane	44

IV. Fonctionnalisation des supports oxides par des acides phosphoniques	46
---	----

V. Objectifs de la thèse	51
--------------------------------	----

VI. Références	53
----------------------	----

Chapitre II: Préparation des synthons phosphoniques

I. Introduction	57
-----------------------	----

I.1. Synthèse esters phosphoniques :	57
I.1. 1.Voie A : Introduction directe des groupes phosphoniques par création d'une liaison C-P :	58
I.1.1.1. Réaction de Michealis-Arbuzov :	58
I.1.1.2. Réaction de Michealis-Becker :	58
I.1.1.3. Couplage de Hirao :	59
I.1.1.4. Addition phospho-Michael :	60
I.1.2. Voie B : Introduction indirecte des groupes phosphoniques :	61

I.1.2.1. Réaction d'aza-Michael :	61
Choix des amines et nucléophilie:.....	61
I.1.2.2. Réaction de Heck :	63
I.2. Hydrolyse des esters phosphoniques en acides :	65
II. Résultats et discussions :	66
II.1. Réaction de Heck :	66
II.1.1. Arylation du vinylphosphonate de diéthyle :	66
II.1.2. Réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle :	68
II.2. Synthèse des esters phosphoniques aromatiques $\text{ArNR}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ par aza-Michael :	69
II.2.1. Effet du solvant sur la cinétique de la réaction d'aza-Michael :	69
II.2.2. Réaction d'aza-Michael entre le vinyl phosphonate de diéthyle et différentes amines :	70
II.3 Hydrolyse des esters en acides phosphoniques aromatiques:	74
III. Conclusions	76
IV. Partie expérimentale :	77
IV.1. Synthèse des esters phosphoniques aromatiques :	77
IV.1.1. Via le couplage de Heck	77
Arylation du vinylphosphonate de diéthyle :	77
Réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle :	77
IV.1.2. Via l'addition d'aza-Michael	77
IV.2. Synthèse des acides phosphoniques aromatiques :	83
IV.2.1. Synthèse des Intermédiaires silylés:	83
IV.2.2. Synthèse des acides phosphoniques :	85
V. Références:	90

Chapitre III: Synthèse de précurseurs hétéroleptiques et de nanomatériaux hybrides à base de titane et de zirconium

I. Introduction :	95
II. Résultats et discussions :	96
II.1. Synthèses et caractérisations des nanoparticules hybrides d'oxyde de titane	96
II.1.1. Synthèse de nanomatériaux hybrides $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$:	96
II.1.1.1 Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_5)]_m$ à partir de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ et de l'acide vinylphosphonique :	96
II.1.1.2. Synthèse et caractérisations des nanoparticules hybrides $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$:	97
II.1.2. Synthèse du nanomatériau hybride $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$:	105
II.1.2.1 Synthèse du composé $[\text{Ti}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$:	105
II.1.2.2. Synthèse et caractérisations des matériaux greffés par l'acide phényl phosphonique:	106
II.1.3. Synthèse de nanomatériaux hybrides $(\text{TiO}_2)_x((\text{O}_2)\text{P}(\text{O})-\text{R})_1$:	110
II.1.3.1 Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})-\text{R}]_m$:	110
II.1.3.2 Synthèses et caractérisations des nanoparticules greffées par les acides phosphoniques... ..	111
II.2. Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à base d'oxyde de zirconium	115
II.2.1. Synthèse de matériaux à base de ZrO_2 greffés par l'acide vinyl phosphonique :	116
II.2.1.1-Modification du $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ par l'acide vinyl phosphonique :	116
II.2.1.2. Synthèses des matériaux greffés par des acides phosphoniques :	116

II.2.2. Synthèse de matériaux à base de ZrO_2/TiO_2 greffés par l'acide vinyl phosphonique :	117
II.2.2.1. Réaction entre un mélange de $Ti(O^iPr)_4$, de $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ et de l'acide AVP	117
II.3. Greffage de TiO_2 par postfonctionnalisation.	120
II.3.1. Post-greffage de TiO_2 pur par l'acide vinyl phosphonique :	120
II.3.2. Réaction d'aza-Michael en milieu hétérogène:	121
II.4. Synthèse des tissus greffés par l'acide vinyl phosphonique :	123
II.4. 1. Dépôt de TiO_2 sur les différents substrats en polypropylène:	123
II.4. 2. Dépôt de $(TiO_2)_{100}(AVP)_1$ sur substrat polypropylène PP-COOH:	124
II.4. 3. Influence des paramètres de dépôts de $(TiO_2)_{100}(AVP)_1$	127
III. Conclusions	131
IV. Partie expérimentale:	132
V. Références	141

Chapitre IV: Tests d'adsorption des HAP

I. Introduction	145
I. 1. Extraction en phase solide (SPE)	145
I. 2. Choix du support solide	146
II. Résultats et discussions :	147
II.1. Tests d'adsorption sur cartouches SPE :	147
II.1.1. Tests d'adsorption par SPE sur le TiO_2 greffé par AVP avec différents rapports Ti/P :	147
II.1.2. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés :	149
II.1.3. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés mélangés avec la silice :	152
II.2. Tests d'adsorption en batch	154
II.2.1. Cinétique d'adsorption pour le $(TiO_2)_{100}(AVP)_1$	155
II.2.2. Cinétique d'adsorption pour $(TiO_2)_{100}(APP)_1$	160
II.2.3. Cinétique d'adsorption pour $(TiO_2)_{100}(ANMP)_1$	162
II.2.4. Cinétique d'adsorption pour $(TiO_2)_{100}(AHQP)_1$	165
II.2.5. Cinétique d'adsorption pour $(ZrO_2)_{100}(AVP)_1$:	167
II.2.6. Cinétique d'adsorption pour $(ZrO_2)_{90}(TiO_2)_{10}(AVP)_1$:	169
II.2.7. Cinétique d'adsorption sur le tissu PP-COOH greffé par $(TiO_2)_{100}(AVP)_1$ à 0,2M :	172
II.2.8. Comparaison des performances d'adsorption des différents nano-composites :	173
II.3. Comparaison du pouvoir adsorbant par rapport à des adsorbants commerciaux.	176
II.4. Etude de recyclabilité des matériaux :	177
III. Conclusion	180
IV. Partie expérimentale :	183
V. Références.	187

Conclusions générales et perspectives.....	189
Partie Expérimentale Générale.....	195
Annexes.....	201

Introduction générale

L'industrialisation, le développement intensif de l'agriculture, et le "boom" démographique des dernières décennies ont considérablement réduit les ressources en eau "pure" disponibles à travers le monde par une augmentation des rejets de micro-polluants (biotoxiques) liée aux activités humaines. Ces polluants d'origines diverses (phénols, fertilisants, pesticides, HAP...), toxiques et peu biodégradables, sont rejetés dans le milieu naturel avec les eaux dites "industrielles". Les HAPs, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, peuvent induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques, et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérogènes, ce qui a conduit à leur ajout dans la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA US Environmental Protection Agency), dès 1976.

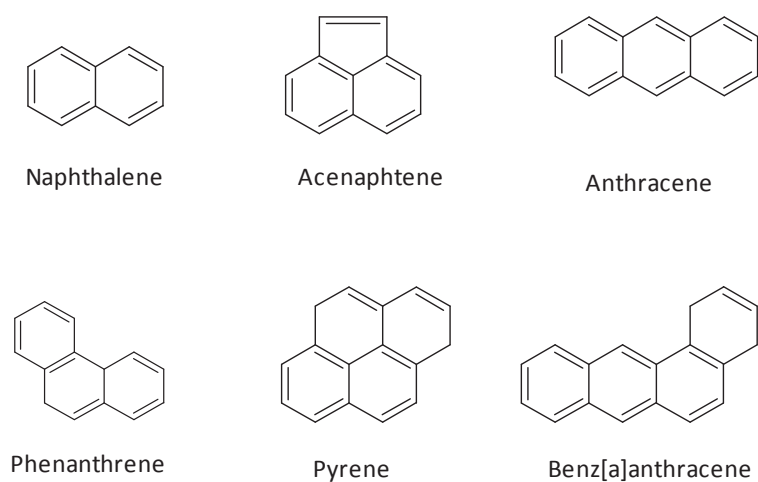


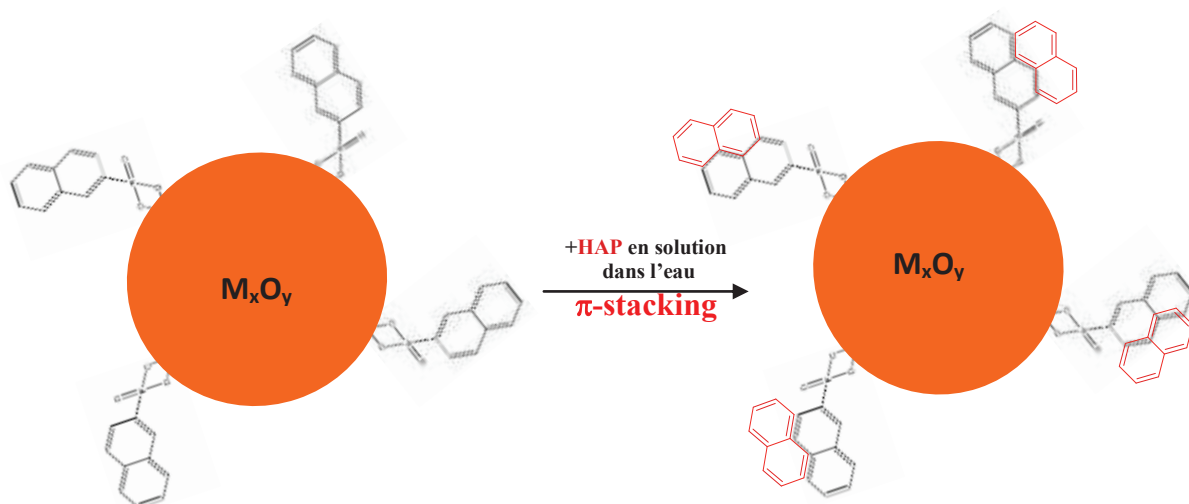
Figure 1 : 6 des 16 HAPs selon la liste des polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA US Environmental Protection Agency)

De nos jours, l'élimination de ces micro-polluants, représente un problème majeur dont l'enjeu sociétal est réel. Plusieurs méthodes basées sur la dégradation des molécules par oxydation, photo-oxydation ou biodégradation ont été développées. Néanmoins, l'une des plus utilisées reste **l'adsorption de ces polluants**, en raison de la simplicité de mise en œuvre, de l'absence d'influences sur l'environnement et ses aspects économiques. L'un des adsorbants les plus utilisés est le charbon actif, dont la régénération difficile conduit généralement à son incinération à saturation. Ceci a orienté la recherche vers de nouveaux adsorbants efficaces, stables et recyclables basés sur des matériaux inorganiques (silices, alumines, argiles...). Dans ce contexte, le sujet de la

thèse porte sur l'élaboration de nouveaux matériaux à base d'oxydes métalliques MO_x ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) nanostructurés et fonctionnalisés en surface par des molécules organiques (R) susceptibles d'en modifier les propriétés d'adsorption alliant efficacité, sélectivité et recyclabilité.

Premièrement, compte tenu de la nature des polluants visés et de la particularité bien documentée des **composés aromatiques** à former des complexes de transfert de charge par " π -stacking" et étant donné que ces interactions sont effectives en milieu aqueux, nous avons choisi de travailler sur des fragments organiques (R) mono- ou poly-aromatiques, pouvant former des complexes de transfert de charge avec les HAPs en solution. Deuxièmement, dans le but d'obtenir un greffage efficace et pérenne, nous nous sommes tournés vers des greffons phosphonates $[\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$ plutôt que carboxylates $[\text{R}-\text{COOH}]$ ou organosilanes $[\text{R}-\text{Si}(\text{OR})_3]$.

Ce projet consiste donc (i) d'une part au développement de méthodes de synthèse de composés poly-aromatiques permettant d'accéder simplement à des greffons phosphonés polyaromatiques stables et utilisables pour la fonctionnalisation de surfaces inorganiques et ; (ii) d'autre part à l'utilisation d'une approche "bottom-up & one pot" permettant d'obtenir soit des nanopoudres hybrides, soit des matériaux nanocomposites à base de textiles fonctionnalisés par des motifs polyaromatiques en surface. Ces derniers pourront servir de filtres pour le traitement de grands volumes d'eau en peu de temps.



Ce manuscrit se compose de cinq parties:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique générale sur la pollution par les HAP, sur l'état de l'art du procédé sol-gel et de TiO_2 , et sur les nanomatériaux hybrides comme adsorbants

Le 2^{ème} chapitre décrit les synthèses de molécules organiques de type phosphonate et acides phosphoniques portant des cycles aromatiques susceptibles de réaliser des transferts de charge par « π -**stacking** » avec les molécules polluantes de type HAP dans l'eau.

Le 3^{ème} chapitre quant à lui concerne les synthèses de précurseurs hétéroleptiques et de nanomatériaux hybrides à base d'oxyde de titane, portant en surface des fonctions phosphonates insaturés ou (poly-)aromatiques.

Le 4^{ème} chapitre porte sur l'évaluation du pouvoir adsorbant des nanomatériaux élaborés vis-à-vis des molécules de HAP dans les effluents aqueux.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume et commente brièvement les principaux résultats issus de nos travaux.

Une partie expérimentale donne les techniques de caractérisations et les modes opératoires utilisés dans ce projet.

Chapitre I:
Introduction bibliographique

Chapitre I: Introduction bibliographique

I. Introduction	15
II. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :	15
II.1. Définition :	15
II.2. Propriétés physicochimiques des HAP :	16
II.2.1. Propriétés chimiques :	16
II.2.2. Propriétés physiques :	17
II.3. Origine de la pollution par les HAP :	19
II.4. Toxicité des HAP et les réglementations.....	21
II.5. Présence des HAP dans les effluents aqueux:.....	22
II.6. Elimination des HAP	26
II.6.1. Traitements biologiques :	26
II.6.2. Traitements chimiques :	26
II.6.3. Traitements physiques :	27
II.7. Les adsorbants carbonés et/ou nano-structurés	28
II.7.1 Les adsorbants nano-structurés	31
III. TiO₂ et le procédé sol-gel.....	34
III.1. Les différentes phases de dioxyde de titane et leurs propriétés thermodynamiques	34
III.2. La production industrielle de TiO ₂	35
III.3. Techniques de préparation de nanoparticules de TiO ₂	37
III.4. Le procédé sol-gel et les alcoxydes	39
III.4.1 Le procédé sol-gel	39
III.4.2 Les alcoxydes de titane	44
IV. Fonctionnalisation des supports oxides par des acides phosphoniques	46
V. Objectifs de la thèse.....	51
VI. Références	53

I. Introduction

Les polluants organiques persistants (POP) dont certains pesticides organochlorés et organophosphorés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et les polychlorobiphényles (PCB), présentent des effets toxiques sur la santé humaine et sont associés à une vaste gamme d'effets nuisibles : dégradation du système immunitaire, effets sur la reproduction et sur le développement, propriétés cancérigènes. Ces molécules présentent potentiellement la particularité de provoquer des perturbations par une exposition chronique même à de faibles concentrations. En outre, par leur propriété de bioaccumulation, les impacts sur la faune et sur la santé humaine peuvent être observés, à proximité, mais aussi très loin des sources d'émission. Dans ce chapitre, la pollution par les HAP, et les différentes techniques et voies pour les éliminer des eaux contaminées seront abordées.

II. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques :

II.1. Définition :

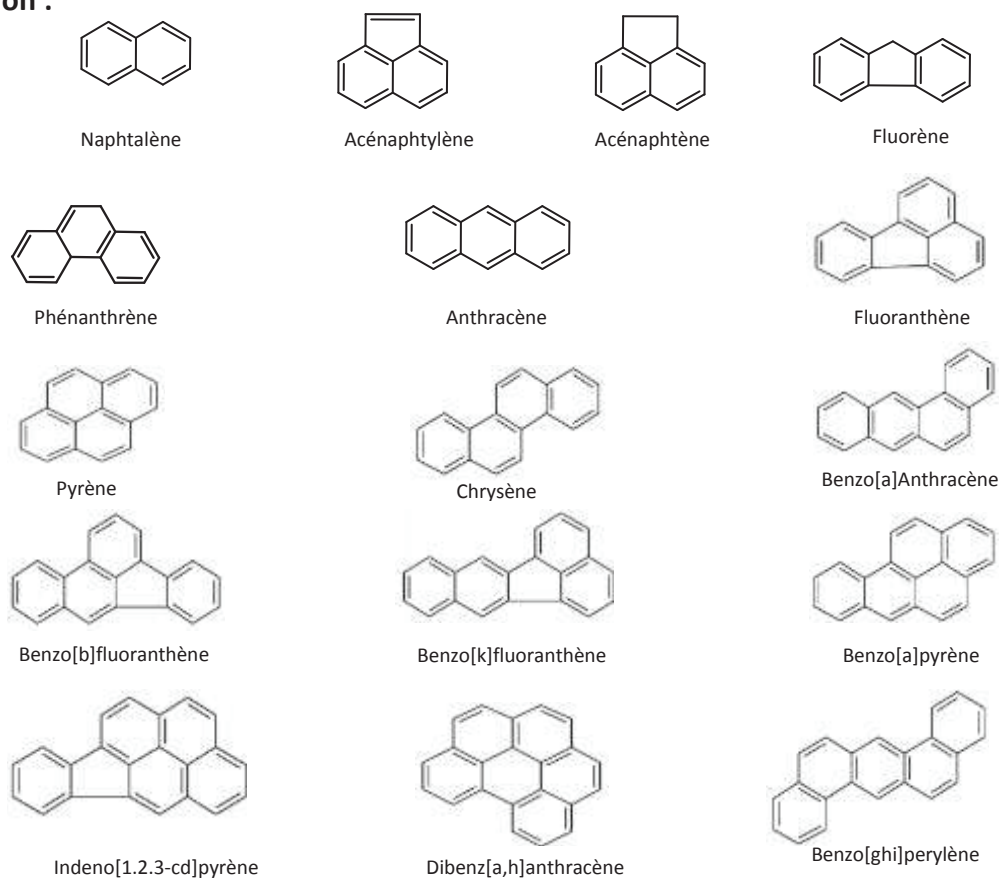


Figure 1 : Les structures des 16 HAPs prioritaires dans la liste de l'US-EPA

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, communément appelés HAP, sont une famille de composés chimiques neutres apolaires issus de la condensation de plusieurs cycles benzéniques.

Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130, y inclus les HAP contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène. L'agence environnementale américaine (US-EPA) a établi une liste prioritaire comprenant 16 HAP posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité (figure 1). Les molécules de HAP sont des molécules planes dont les structures se rapprochent de celle en feuillet du graphite pour les hauts poids moléculaires. Le plus simple des HAP est le naphtalène (deux cycles) et le plus complexe est le coronène (sept cycles).

II.2. Propriétés physicochimiques des HAP :

II.2.1. Propriétés chimiques :

En se basant sur le nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires, les HAP peuvent être classés en trois groupes (figure 2 ci-dessous) :

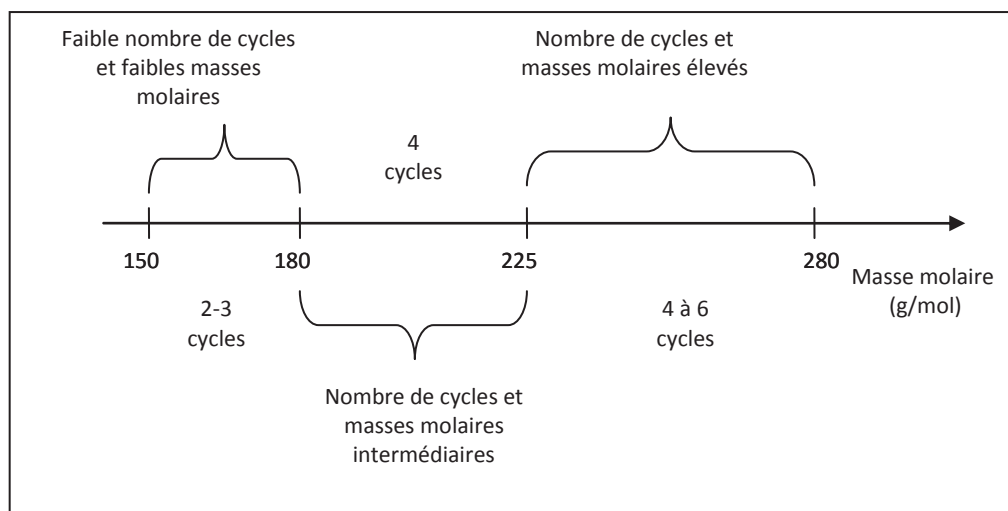


Figure 2: Les trois groupes de HAP en fonction de leurs masses molaires.

- HAP de faibles masses molaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles): naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène. En général les HAPs légers sont les plus **solubles** dans les solvants organiques et les plus **volatils** parmi l'ensemble des HAP avec une tension de vapeur de 33 Pa pour le naphtalène le HAP le plus léger avec deux cycles aromatiques et de 0,45 pour le fluorène qui est plus lourd avec 3 cycles aromatiques.

- HAP de masses molaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène,
- HAP à masses molaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles) benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3, cd)pyrène. Ces composés présentent l'adsorption la plus forte sur la matière solide.

II.2.2. Propriétés physiques :

Les masses molaires des HAP varient de 166 à plus de 300 g.mol⁻¹. Ils ont une température de fusion supérieure ou égale à 100 ° C et une température d'ébullition élevée (supérieur à 300 °C).^[1] Excepté le naphthalène, les HAP sont peu volatils et se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux.^[2] Le tableau (1) ci-dessous présente les propriétés physiques des 16 HAP prioritaires.^[3]

Solubilité : En général, les HAP ont une faible solubilité dans l'eau, comprise entre 30 mg/l pour les composés légers et d'environ 10⁻⁴ mg/l pour les plus lourds. Cependant, ils sont solubles dans les solvants organiques, et en présence de détergents et de composés émulsifiants, ou encore par adsorption sur des particules en suspension. Des HAP peuvent ainsi être présents à des concentrations élevées dans les eaux usées ou les eaux naturelles.

Volatilité : Comme le montre le tableau 1, la tension de vapeur saturante des HAP diminue au fur et à mesure que la masse molaire augmente tandis que la solubilité dans l'eau varie en fonction de la complexité de la structure moléculaire.

Stabilité chimique : Ces molécules sont stables, leur stabilité chimique est due à la présence de systèmes d'électrons π -conjugués, et leur persistance temporelle augmente avec le nombre de cycles dans la molécule. La plupart des HAP subissent une photo-oxydation, une réaction qui joue un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère. Cette photo-oxydation est plus importante lorsque les HAP sont adsorbés que lorsqu'ils sont en solution. Ce phénomène est à prendre en compte dans l'analyse des HAP par chromatographie en couche mince, en particulier

sur couche de gel de silice, où de nombreux HAP subissent une photo-oxydation rapide sous l'effet du rayonnement ultraviolet.

Tableau 1 : Propriétés physiques des HAPs Tf= température de fusion, Te=température d'ébullition, P°L =pression de vapeur saturante

COMPOSÉS	N°CAS	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau à 25°C (en mg.l ⁻¹)	P°L à 25°C (Pa)	Tf (°C)	Te (°C)	Densité
Naphtalène	91-20-3	128	31,7	33	80	218	1,02
Acénaphthylène	208-96-8	152	3,93	33	92	280	1,19
Acénaphtène	83-32-9	154	3,42	4,14	93	279	1,02
Fluorène	86-73-7	166	1,68	4,5.10 ⁻¹	114	298	1,20
Phénanthrène	85-01-8	178	0,1	5,7.10 ⁻²	101	338	1,18
Anthracène	120-12-7	178	0,045	5,2.10 ⁻²	215	340	1,25
Fluoranthène	206-44-0	202	0,206	5,6.10 ⁻³	107	384	1,20
Pyrène	129-00-0	202	0,132	4,1.10 ⁻³	151	396	1,27
Benzo[a]anthracène	56-55-3	228	0,0094	2,3.10 ⁻⁴	435	438	1,27
Chrysène	218-01-9	228	0,0018	4,8.10 ⁻⁵	258	441	1,27
Benzo[b]fluoranthène	205-99-2	252	0,0015	—	167	487	1,27
Benzo[k]fluoranthène	207-08-9	252	0,0080	4,1.10 ⁻⁶	217	481	—
Benzo[a]pyrène	50-32-8	252	0,0016	3,2.10 ⁻⁶	178	496	1,35
Dibenzo[ah]anthracène	53-70-3	278	0,0050	8,1.10 ⁻⁸	263	498	1,28
Benzo[ghi]pérylène	191-24-2	276	0,0007	1,1.10 ⁻¹²	278	500	1,30
Indéno[123cd]pyrène	193-39-5	276	0,0002	—	164	505	1,07

II.3. Origine de la pollution par les HAP :

Certains HAP sont présents naturellement dans certaines substances fossiles, notamment les dérivés du pétrole, du charbon, les cendres des feux de forêts et des éruptions volcaniques. ^[5]

Tableau 2 : Exemples de concentrations en benzo(a)pyrène dans certains matériaux organiques

(Source : GTZ, 1995). ^[6]

Matériaux organiques	Pourcentages ou quantités massiques
Goudron de houille	0,65 %
Goudron de routes	0,51-1 %
Brais de houille	< 1,25 %
Huiles de trempe	0,045-0,35 %
Huile de moteur (fraîche)	0,0008-0,027 %
Huile de moteur (usagée)	0,52-0,35 %
Gazole	0,026 mg/l
Essence	0,009-0,83 %
Pétrole brut (Koweït)	0,28 %
Pétrole brut (Venezuela)	1,66 mg/l
Pétrole brut (Golfe Persique)	0,40 mg/l

Ils sont produits aussi lors de la combustion incomplète des matières organiques ou de processus de pyrolyse. ^{[7], [8]} Les HAP sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Les principales sources de pollution des matrices air, eau, sol par les HAP sont anthropiques, imputables aux activités humaines: combustion des matières fossiles (charbon, fuel, pétrole) et des ordures ménagères à haute température dans des conditions de déficit en oxygène, transport routier et fluvial, fuites de produits pétroliers, fumée de cigarette, fumage de produits alimentaires (poissons, viande). ^{[4], [9]} Les HAP font également usage de biocides dans le goudron, la créosote et d'autres produits similaires utilisés pour protéger et préserver des matériaux (principalement le bois). ^[10]

Les sources anthropiques (stationnaires et mobiles) représentent 90% des HAP émis dans l'atmosphère.

Les principales sources des HAP dans l'environnement sont:

- **Les sources évaporatives et sources thermiques de HAP :**

-Les sources évaporatives proviennent de l'utilisation de produits contenant du goudron de houille pour la préservation du bois avec de la créosote et du carboléum et de l'utilisation du goudron

pour les toits et les routes. Par exemple, l'utilisation de la créosote comme agent de la préservation du bois à usage industriel intensif présente une source majeure de pollution en HAP. La créosote est caractérisée par un mélange d'huiles moyennes dénaphthisées et déphénolées et d'huiles anthracéniques plus ou moins décantées. Les HAP contenus dans la créosote, issues donc de la distillation de la houille, sont particulièrement efficaces contre la pourriture. ^[11]

- Les sources thermiques (HAP dits pyrolytiques).

Les rejets des sources thermiques proviennent de la combustion de combustibles solides (bois, tourbe et charbon), de carburants automobiles (diesel en particulier) et des procédés industriels dont l'activité majeure se base sur la combustion des carburants. ^[12]

• La combustion domestique:

La quantité de HAP émise par unité d'énergie produite varie de plusieurs ordres de grandeur entre les petites et les grandes unités de combustion (dans les grandes, il est plus facile d'obtenir de bonnes conditions de combustion et de mettre en place des systèmes de contrôle des fumées). ^[10]

Les principaux composés émis sont le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène et le chrysène. Les émissions de HAP des fours à bois sont de 25 à 1000 fois supérieures à celles issues de la production de fours à charbon.

• L'incinération des déchets :

Pour se débarrasser des déchets ménagers et hospitaliers non recyclables, on a recours aux foyers d'incinération qui favorisent la production des HAP à hautes températures et dans des conditions de faible aération.

• Les moteurs des véhicules.

Les HAP se trouvent dans les gaz d'échappement et dans les matières particulaires. ^[8] Mais de nos jours, les différentes compagnies productrices de véhicules ont installé de nouveaux systèmes catalytiques qui ont considérablement contribué à la limitation des émissions des HAP dans l'atmosphère. Les principaux composés libérés sont le benzo[a]pyrène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[g,h,i]pérylène, le benzo[a]anthracène et le fluorène. Le naphthalène et l'acénaphthalène sont fréquents dans les gaz d'échappement des moteurs diesels. ^[13]

• ***L'industrie pétrolière et les procédés industriels d'élaboration du charbon***

Le coke est obtenu dans des fours, par chauffage à l'abri de l'air d'un certain type de charbon. Les composés volatils contenus dans le charbon sont ainsi éliminés par évaporation. Il est essentiellement utilisé dans la sidérurgie. Il remplit trois rôles principaux dans le haut-fourneau : il favorise la circulation des gaz montants (rôle perméabilisant), fournit la chaleur nécessaire à la poursuite de la réaction, assure la réduction et la carburation du fer. La plupart des cokeries produisent spécifiquement pour des usines de production de fer et d'acier et sont souvent situées sur le même site. Les émissions des HAP dans l'air provenant de la cokéfaction du charbon ont diminué dans les dernières années grâce à de meilleures installations, à la fermeture d'usines anciennes et à la diminution de la production du coke. ^[7]

II.4. Toxicité des HAP et les réglementations.

Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont peu connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets néfastes sur la santé, des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérigènes. En particulier, des études menées sur des souris exposées à 308 ppm de HAP (en particulier le benzo (a) pyrène) dans les aliments pendant 10 jours (exposition à court terme) ont montré des malformations congénitales. Les souris exposées à 923 ppm de benzo[a]pyrène dans les denrées alimentaires pendant des mois ont montré des problèmes au niveau du foie et du sang. ^[14] Le tableau 3 montre un classement des effets toxiques des différents HAP sur l'homme.

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration inférieure à 0,1 µg/l pour la somme des quatre composés suivants : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3- cd)pyrène. Pour le benzo(a)pyrène, la valeur limite est de 0,01 µg/l. ^[15]

Tableau 3 : Classement des effets toxiques de différents HAP sur l'homme.

Composé	Facteur d'équivalence toxique TEF*		
		1	BaP
ACE	0,001	0,1	BbF
ANT	0,01		IcdP
BaP	1		BkF
BbF	0,1	0,01	ANT
BghiP	0,01		BghiP
BkF	0,1		FLU
IcdP	0,1		
FLU	0,01	0,001	ACE
NAPH	0,001		NAPH

* basé sur la cancérogénicité. La valeur 1 est donnée au benzo(a)pyrène, dont le pouvoir initiateur de cancer est maximal

Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé imposent dans l'eau potable une teneur limite de 0,2 µg/l pour les 6 HAP de la liste suivante : fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(ghi)pérylène et l'indéno(1,2,3, cd)pyrène.

II.5. Présence des HAP dans les effluents aqueux:

Les émissions des HAP proviennent donc d'une grande diversité de sources, et les HAP sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Dans ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés à la pollution des effluents aqueux par les HAP, nous n'aborderons donc pas leur présence dans les sols et dans l'air. La présence de HAP dans les eaux de surface provient notamment du dépôt de particules en suspension dans l'atmosphère, des rejets de lixiviation des aires de stockage de charbon, des effluents des usines de traitement du bois et autres industries, de l'utilisation de composts et de fertilisants. ^[3]

Les sources principales de présence de HAP dans l'eau proviennent :

- des eaux de ruissellement en milieu urbain (par temps de pluie, une cause majeure de pollution des eaux de surface est notamment le ruissellement sur les voiries, contaminées

par la circulation automobile) ^[14]. Des concentrations en HAP, liées à la circulation automobile, dans des eaux de ruissellement urbaines ont pu être mesurées pour des concentrations de l'ordre de 2 à 3 mg/l. Des estimations en teneur en HAP dans les eaux d'assainissement urbaines, pour la France, donnent des valeurs de l'ordre de 0,05 à 0,44 µg/l pour les influents et de 0,02 à 0,09 µg/l pour les effluents.

- les effluents urbains accumulés par temps sec ;
- les huiles usagées (pollution diffuse, due à des rejets ou à des fuites dans la nature, d'environ 40 % des huiles de vidange, soit 50 000 t/an) ;
- les dépôts atmosphériques (en 2003 l'EMEP, *European Monitoring and Evaluation Programme*, estimait que le dépôt de benzo(a)pyrène en France s'était élevé à 8 450 kg en 2001, dont 6 500 kg (77 %) en provenance de la France) ;
- les marées noires et les dégazages.

Le caractère lipophile (hydrophobe) des HAP se traduit par une tendance à se fixer sur les fractions organiques des matières en suspension (MES) et les sédiments. Cela explique que la présence des HAP est très marquée sur les MES alors qu'elle n'est que peu visible dans la phase aqueuse, ^[16] généralement présents à l'état de 'traces', c'est-à-dire à des niveaux de concentration allant du ng.l⁻¹ à quelques dizaines de µg.l⁻¹. ^[1]

La distribution des HAP entre l'eau, les particules en suspension et les sédiments dans les systèmes aqueux dépend fortement du type de pollution en HAP et de plusieurs paramètres tels que les propriétés physico-chimiques des HAP, de la température, de la localisation du système pollué par rapport à la source de pollution aqueuse ou atmosphérique mais également de la nature chimique des MES et des sédiments. Ainsi, cette distribution des concentrations des HAP n'est pas la même dans différents cours d'eau **au niveau mondial**. Le tableau 4 montre nettement cette complexité et cette variation des concentrations des HAP entre différents cours d'eau pollués. Pour un même fleuve, la distribution en concentrations eau/particules/sédiments peut varier en fonction de la distance entre la zone de prélèvement et la (les) source(s) des effluents (exemple du fleuve jaune dans le tableau 4).

Tableau 4 : Valeurs des concentrations en HAP dans l'eau, les particules en suspension (MES) et dans les sédiments dans différents cours d'eau du monde. ^[17]

Nom	N ^a	Σ HAP (ng.L ⁻¹ , ng.g ⁻¹) ^b					
		Eau		MES ^c		Sédiments	
		Gamme	Moyenne	Gamme	Moyenne	Gamme	Moyenne
Tianjing, Chine	16	46-1272	174	938-64200	8900	787-1943000	10980
Minjiang, Estuary, Chine	16	9900-47000	72400	–	–	–	–
Fleuve jaune (Provinces du Henan), Chine	16	144-2361	662	507-10510	4101	16-1358	182
Cours moyen et bas du fleuve jaune, Chine	13	179-369	248	54-155	84	31-133	77
Susquehanna, États-Unis	36	17-150	67	–	–	–	3000
Mississippi, Etats Unis	36	–	–	1300-7000	–	–	–

^a Nombre des HAP analysées pour chaque étude.

^b ng.L⁻¹ pour les échantillons d'eau et ng.g⁻¹ pour les sédiments.

^c MES= Matières En Suspension

Pour ce qui est des HAP dans l'eau, le tableau 5 montre que dans plusieurs pays cette pollution est une problématique qui menace la santé publique à long terme, les concentrations des HAP dépassant les valeurs limites des réglementations.

Tableau 5: Concentrations en HAP en phase aqueuse de différents fleuves dans le monde. ^[18]

Localisation	N ^a	Σ HAP (ng.L ⁻¹)	
		Gamme	Moyenne $\pm \sigma$
Mississippi, États Unis	13	5,6-68,9	40,8 \pm 32,9
Elbe, Hamburg, Allemagne	16	107-124	116 \pm 12
Seine, France	11	4-36	20 \pm 13
Brisbane, Australie	15	5-12	8,2 \pm 3,0
Gaoping, Taiwan, Chine	16	10-9400	430
Hai, Tianjing, Chine	16	–	115 \pm 58,2
Tonghui, Beijing, Chine	16	193-2651	762 \pm 777
Cours moyen et bas du fleuve jaune, Chine	15	179-369	248 \pm 78

^a Nombre des HAP analysées.

Au niveau national, et selon la base de données française iREP, *Registre français des Émissions Polluantes*, les installations les plus émettrices appartiennent aux secteurs de la métallurgie, de la raffinerie et de la chimie. Dans la région Rhône-Alpes, les effluents de 168 entreprises ont été étudiés. ^[16] Dans ceux-ci le taux de HAP s'élevait à 10 g/j en 1993 et à 55 g/j en 1998 (13 établissements en rejetaient). La Saône est fortement contaminée par les HAP, que ce soient l'eau et les sédiments. Le 18 mai 2006, le « benzo a pyrène » a atteint 13 fois la norme AEP (Alimentation en Eau Potable) dans l'eau de la Saône. Une partie de l'eau captée est de l'eau de Saône peu filtrée (drains vers la Saône des puits n° 10 et 11). L'eau de Villefranche a donc été contaminée, mais aucune analyse ne l'a détecté. En bordure de Saône, de plus en plus de puits de captage AEP sont contaminés par les HAP. Il semblerait que ceux de Villefranche-sur-Saône le soient aussi depuis plusieurs années. ^[19]

Tableau 6: Rejets industriels aqueux de HAP en Rhône-Alpes ^[20]

Secteurs	Nombre d'établissements	Taux (en g/j)	
		1993	1998
Chimie-pétrochimie	47	9	53
Traitement de déchets	5	-	0,33
Stations d'épuration	4	0	2
Textile	26	1,1	-
Tanneries	3	-	0,02
Total	85	10,1	55,35

La première détection de HAP dans l'eau du robinet a eu lieu en octobre 2007; 57 ng/l de fluoranthène ont été détecté. L'origine du fluoranthène est due à la pollution de la Saône, où des taux de 880 ng/L ont déjà été détectés.

En 2006, une analyse de l'eau distribuée (chlorée) à Lyon donnait une pollution au benzo(a) pyrène de 0,002 µg/l : une substance très cancérigène. En 2009, des analyses de l'eau de robinet à Lyon donnaient une pollution au benzo(a)pyrène de 0,006 µg/l de et au phénanthrène de 0,033 µg/l. Les correspondances entre les pollutions du Rhône aux HAP et les pollutions de l'eau du robinet à Lyon prouvent que les alluvions ne filtrent pas correctement l'eau, et ne jouent pas un rôle d'élimination des matières dissoutes. ^[21]

II.6. Elimination des HAP

La pollution par les hydrocarbures en milieu marin et terrestre, qu'elle soit permanente ou accidentelle, pose d'importants problèmes d'élimination. L'élimination des HAP et des autres polluants organiques de l'eau présente des limitations majeures, surtout quand ils sont présents à de très faibles concentrations. Plusieurs méthodes physico-chimiques et biologiques existent pour le traitement des eaux contaminées par des micro-polluants organiques, dont les HAP. ^[22] Les voies d'élimination physico-chimiques ont leurs limites du fait de leur coût ou de leur impact secondaire sur l'environnement. Les procédés de traitement biologiques sont actuellement en plein essor et suscite de très nombreux travaux en recherche.

II.6.1. Traitements biologiques :

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. Ce traitement consiste à faire dégrader les polluants par des micro-organismes présents dans les eaux, et plus spécialement les eaux aquatiques et les eaux des rivières, en présence ou non d'oxygène. On note l'utilisation de bactéries ^[23-25], de champignons ^[26] ou de la phytoremédiation. ^[27-29] Cette dernière est une technique de dépollution des sols et des eaux polluées qui se base sur l'utilisation des plantes vasculaires comme organismes qui dégradent les contaminants organiques ou inorganiques pour se nourrir et se développer. Des dispositifs d'aération permettent d'insuffler de l'oxygène à ces espèces qui se développent en se nourrissant des matières organiques. Même si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur faible biodégradabilité. Un inconvénient majeur de cette technique réside dans les grandes quantités de boues biologiques à retraiter.

II.6.2. Traitements chimiques :

Les technologies d'oxydation ou de photo-oxydation chimique *in situ* sont parmi les voies chimiques les plus communes pour ces traitements. Elles sont basées sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydantes comme l'O₃, H₂O₂, O₂, OH[•]... Ces espèces chimiques sont capables de dégrader jusqu'au stade de la minéralisation

complète des composés organiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des polluants organiques. Divers procédés ont été développés pour l'élimination des polluants organiques tel que l'ozonation ^[30], UV/O₃ ^[31,32], UV/ H₂O₂ ^[33,34], l'électro-fenton ^[35,36], la photocatalyse hétérogène ^[37,38]... Malgré les nombreux avantages des procédés chimiques, les difficultés de gestion des aspects sécurité leur donnent mauvaise presse et nuisent à leur développement. A cela s'ajoute des besoins importants en énergie électrique, une consommation importante en produits chimiques et la formation de sous-produits (de toxicité inconnue).

II.6.3. Traitements physiques :

Il s'agit principalement de techniques qui permettent le transfert de la matière organique polluante du milieu pollué vers un autre milieu qui sert de capteur. Il s'agit généralement des adsorbants, des membranes....

Citons parmi les techniques les plus courantes :

- La filtration membranaire notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse ^[39-43]
- L'adsorption (charbon actif, alumine activée ...) ^[44-46]
- La coagulation/floculation ^[47,48]

Parmi les techniques physiques pour le traitement de l'eau, l'adsorption est devenue la technologie la plus utilisée pour éliminer les polluants organiques. Elle est la plus avantageuse en termes de réduction de coûts initiaux, de flexibilité, de simplicité de concept, de facilité de mise en œuvre et d'insensibilité aux polluants toxiques. De plus, cette technologie ne produit pas de produits secondaires toxiques, et ne nécessite pas de coûts énergétiques élevés.

Le tableau 7 compare les avantages et les inconvénients des différentes méthodes de traitement des eaux polluées.

Tableau 7: comparatif des avantages et des inconvénients des différentes méthodes de traitement des eaux polluées

Méthode	Avantages	Inconvénients
Traitements biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • Applicables pour l'élimination de certains polluants 	<ul style="list-style-type: none"> • Technologies qui restent à établir et à commercialiser
Oxydation	<ul style="list-style-type: none"> • Méthode rapide pour l'élimination des polluants toxiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation importante d'énergie • Production de sous-produits (toxiques)
Technologies de filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> • Élimination quantitative des polluants 	<ul style="list-style-type: none"> • Méthodes relativement chères (durée de vie courte et coûts des changements périodiques des membranes) • Production de boues concentrées en polluants à retraiter
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Flexibilité et simplicité du concept • Facilité de mise en œuvre • Insensibilité aux polluants toxiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Obligation de régénérer l'adsorbant
Coagulation/Floculation	<ul style="list-style-type: none"> • Économiquement rentable 	<ul style="list-style-type: none"> • Production importante de boues
Ozonation	<ul style="list-style-type: none"> • Applicable et très efficace à l'état gazeux 	<ul style="list-style-type: none"> • Demi-vie courte de l'ozone dans l'eau
Photochimique	<ul style="list-style-type: none"> • Pas de formation de boues 	<ul style="list-style-type: none"> • Production de sous-produits
Les réactifs de fentons	<ul style="list-style-type: none"> • Efficace et capable de traiter une grande variété de polluants • Apport d'énergie non nécessaire pour activer le peroxyde d'hydrogène 	<ul style="list-style-type: none"> • Génération de boues

II.7. Les adsorbants carbonés et/ou nano-structurés

Parmi les adsorbants, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé, non pas pour la décontamination seulement, mais il a de larges applications dans l'industrie de séparation en phase

liquide ou gazeuse, ^[49] comme la décoloration des huiles et des graisses, la décaféination du café et la purification dans les industries textile, cosmétique et pharmaceutique.

Le charbon actif a été utilisé pour la première fois pour le traitement de l'eau en Allemagne et aux États-Unis en 1929 dans des filtres de charbon actif granulaire (CAG) dans le but d'améliorer l'odeur et la saveur de l'eau potable. ^[50] Depuis les années 60, l'intérêt sociétal donné aux polluants organiques dans l'eau a conduit à développer des traitements de remédiation par l'ozone. Cependant, ces méthodes de traitement de l'eau polluée, entraînent également la formation de sous-produits non désirables et toxiques. Pour cette raison des traitements physiques par adsorption, se sont rapidement répandus avec le charbon actif comme substrat préférentiel pouvant retenir les micro-polluants, les composés à l'origine des goûts et des odeurs et les sous-produits de l'ozonolyse. Malheureusement cette technique présente des limitations, la capacité d'adsorption d'un filtre au CAG est limitée ; celui-ci est 'usé' ou 'épuisé' lorsque le charbon ne peut plus absorber les contaminants. Le charbon favorise également la croissance de certaines bactéries et insectes, avec le risque de compromettre le fonctionnement du filtre et la qualité de l'eau. Pour ces raisons, il est recommandé de remplacer le charbon dès que sa capacité d'absorption est épuisée. Quoique le charbon actif soit l'adsorbant le plus couramment utilisé, le coût élevé de son processus d'activation ainsi que les coûts écologique et économique élevés de sa régénération limitent souvent son utilisation pour le traitement des eaux polluées.

A` cela s'ajoute le fait que les supports carbonés, tels que le charbon actif, sont peu sélectifs vis-à-vis d'une micropollution ciblée ce qui entraîne une saturation rapide. De plus, leur régénération est souvent impossible, ce qui entraîne leur incinération et donc la production massive de CO₂ atmosphérique.

Dans ce contexte, l'intérêt pour remplacer le charbon actif par d'autres alternatives moins chères et plus sélectives s'est intensifié au cours des dernières années. L'attention s'est portée alors sur diverses matières naturelles, qui sont en mesure d'éliminer les polluants organiques des eaux contaminées. Le coût de ce processus étant un facteur important pour pouvoir comparer ces matériaux, un adsorbant est considéré 'économiquement rentable' s'il est abondant dans la nature et s'il nécessite peu de traitement avant son utilisation. ^[51]

Parmi ces alternatives, on trouve les argiles naturelles comme la bentonite ^[52], la kaolinite ^[53] qui sont des argiles naturelles, la leonardite ^[54], l'acide fulvique ^[55], l'acide humique ^[56], le bois ^[57,58], les surfactants ^[59], les organosilices ^[60] et les nanomatériaux...

Des argiles hybrides ont montré une forte adsorption des HAP ^[61-64] avec une modulation de certains paramètres susceptibles d'augmenter cette adsorption. Pour cela, Huang et al. (2005) ont fonctionnalisé la kaolinite et la montmorillonite avec des composés organiques aromatiques. Leur étude a montré l'effet positif de cette modification sur l'adsorption des HAP. En revanche, les argiles fonctionnalisées par des composés aliphatiques présentaient des capacités d'adsorption moins élevées que celles greffées par des groupements aromatiques. ^[65]

D'autre part, Khaodhiar et al. (2008) ont prouvé que l'ajout d'une faible quantité de chlorure de dodécyl pyridinium (CDP) à la bentonite de sodium diminue sa surface spécifique de 24,7 m²/g jusqu'à 5,9 m²/g et augmente significativement l'adsorption du naphthalène et du phénanthrène dans l'eau. ^[66] Cette affinité relativement élevée entre le naphthalène et le phénanthrène et l'argile hybride est probablement due aux interactions π - π entre les noyaux aromatiques des molécules organiques polluantes et le noyau aromatique du pyridinium dans le CDP. Ainsi, la modification de surfaces d'argiles avec le CDP crée des sites appropriés d'adsorption pour des molécules de HAP. Le pouvoir adsorbant de la bentonite de sodium hybride est fortement lié (proportionnel) au taux de fonctionnalisation en CDP, lui-même proportionnel à la charge en sodium. Mais malheureusement, à des concentrations élevées en CDP, cette capacité diminue à cause de l'encombrement causé par les longues chaînes de la CDP, ce qui empêche les molécules de HAP d'accéder aux sites d'adsorption.

D'un autre côté, l'observation de la séquestration forte de contaminants au sein de matériaux riches en carbone a justifié l'utilisation de tels matériaux dans des applications d'adsorption, y compris leur utilisation en tant que 'murs' adsorbants pour la décontamination des eaux souterraines.

Prenons l'exemple de la leonardite qui est un charbon de basse qualité renfermant des quantités importantes en matières humiques, principalement les acides humiques qui contiennent une large variété de groupes fonctionnels (carboxyliques, hydroxyles et carbonyliques). ^[54] La Leonardite est un matériau plutôt complexe composé majoritairement de carbone (55% en poids), qui offre un

environnement relativement non polaire dans lequel un composé hydrophobe est facilement capté. Les tests menés sur ce matériau mettent en évidence un pourcentage d'adsorption maximal de 86% pour le fluorène.

Le traitement de l'eau est un des domaines d'application des nanoparticules et des matériaux nanostructurés. Récemment, des recherches ont montré que les nanomatériaux représentent une nouvelle génération de technologies capables de fournir des solutions à certains problèmes de pollution : surveillance des polluants dans l'eau ou dans l'atmosphère ^[67], la dépollution des eaux souterraines ^[68] et la remédiation des sols. ^[69]

Il existe ainsi une importante littérature sur l'utilisation de suspensions de nanoparticules de Fe(0) qui sont injectés dans des nappes phréatiques, par l'intermédiaire de forages, pour dégrader des polluants de type halogènes, alcanes, pesticides ... ^[61,62]

Quand la taille des particules est à l'échelle nanométrique, il est possible de disposer de plus d'atomes en surface qu'avec des éléments micro et macrostructurés, donnant lieu ainsi à un excès d'énergie en surface. Les nanoparticules sont par conséquent des systèmes métastables comparés à leurs équivalents macrostructurés. Elles deviennent alors plus réactives chimiquement et tendent vers un état d'énergie minimale par transformation de phase, croissance cristalline, changements structuraux de la surface, par agrégation ou par adsorption en surface. ^[70,71] Ainsi, les nanoparticules ayant une plus grande énergie de surface sont susceptibles d'adsorber les molécules sur leurs surfaces, afin de diminuer l'énergie libre totale, d'où une adsorption privilégiée sur les nanoparticules. ^[72]

II.7.1 Les adsorbants nano-structurés

Cette hyper-réactivité des nanoparticules est à l'origine de l'intérêt que ces structures génèrent actuellement comme adsorbants. La réactivité peut être la même par unité de surface pour des matériaux de surfaces spécifiques très différentes. La figure 3 illustre ce point. Dans le cas de l'adsorption de l'arsénic sur la surface de nanoparticules d'oxyde de fer, en comparant la quantité adsorbée en millimole(s) par gramme d'adsorbant, celle-ci augmente lorsque la taille des particules diminue. Mais si la quantité adsorbée est normalisée par rapport à la surface des particules, il est remarquable que la réactivité de particules soit identique pour des tailles allant de 20 à 300 nm, alors qu'une nette augmentation apparaît pour des particules de 10 nm.

De plus, leur haute surface spécifique, confère aux nanoparticules un plus grand intérêt vis-à-vis de leur utilisation comme adsorbants. Par exemple, la surface spécifique de nanoparticules d'oxyde de titane de 10 nm de diamètre est 100 fois supérieure à la surface d'une particule d'oxyde de 1 μm . Une plus grande surface spécifique augmente le nombre de groupes fonctionnels disponibles en surface des nanoparticules et par conséquent, pour une masse donnée, la capacité maximale d'adsorption des molécules organiques en solution est plus élevée pour les nanoparticules que les particules de plus grande taille. ^[72] Ce paramètre est d'autant plus important lorsque l'on considère une pollution très diffuse ou micro-pollution comme dans le cas des HAP.

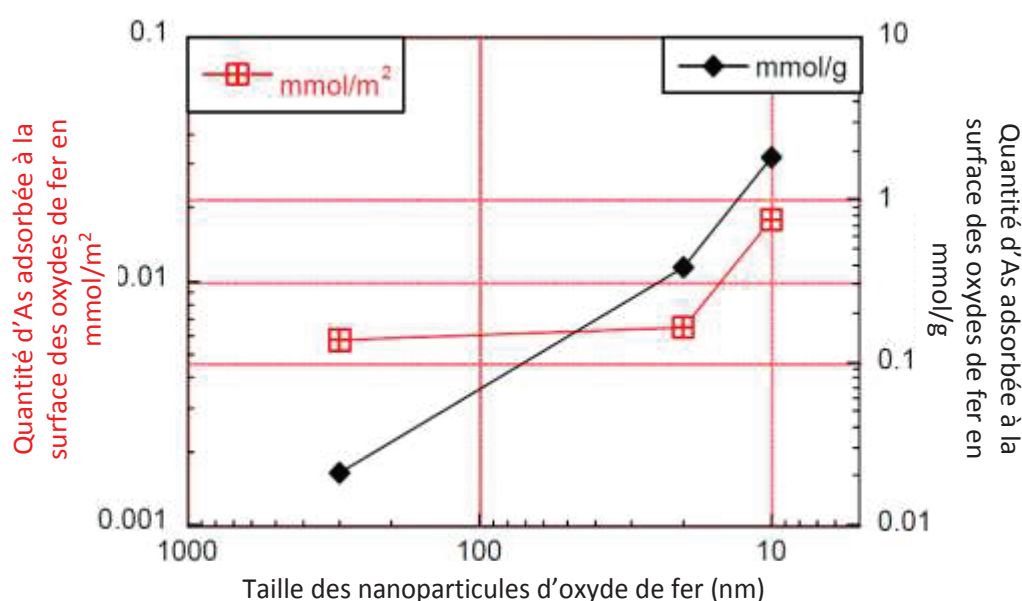


Figure 3 : Variation de la quantité adsorbée d'Arsenic sur l'oxyde de fer en fonction de la taille des particules

Du fait de la simplicité de mise en œuvre des techniques d'adsorption, leur absence d'influences sur l'environnement et leurs aspects économiques, ^[73] associés aux grandes capacités d'adsorption et à la stabilité de nanoparticules inorganiques oxydes, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux nanomatériaux dédiés à l'adsorption de polluants aromatiques tels que les HAP. Le greffage sur ces nano-soutports oxydes inorganiques de molécules organiques susceptible d'en modifier les propriétés d'absorption vers une meilleure efficacité et sélectivité est l'un des défis majeurs de ce travail.

Compte tenu de la nature des HAP, nous proposons d'utiliser la particularité bien documentée des composés aromatiques à former des complexes de transfert de charge par " π -stacking" étant donné que ces interactions sont effectives en milieu aqueux.^[73-75] Généralement, la formation de ces complexes de transfert de charge est non dégradante et réversible. Ainsi de nouveaux matériaux développés d'après ce concept pourraient avoir une recyclabilité et une sélectivité très intéressantes.

Dans notre cahier des charges pour ce travail, et en ce qui concerne le support inorganique à modifier, nous avons pris en considération plusieurs facteurs, que sont le prix, la surface spécifique, la versatilité, la stabilité vis-à-vis des paramètres physicochimiques du milieu et de sa structure cristalline.

Comme le montre le tableau 8, les supports oxydes sont plus avantageux en terme de versatilité, de stabilité, de structure malgré le fait que le charbon actif soit moins cher et présente des surfaces spécifiques plus élevées.

Parmi ces supports oxydes, l'oxyde de titane sera notre matrice de choix, du fait de voies de préparation simples par « chimie douce » de nanoparticules hybrides cristallisées d'oxyde de titane largement étudiées dans la littérature et dans notre laboratoire.

Tableau 8 : Comparaison entre supports selon différents critères :

	Charbon actif	Support oxyde
Prix	+++	SiO ₂
Surface externe (10-200 m ² /g)	++	SiO ₂ / TiO ₂
Versatilité	-	SiO ₂ ou TiO ₂ greffés
Stabilité / pH	+	TiO ₂
Structure cristalline	-	TiO ₂

+++ = Très avantageux

++ = Avantageux

+ = Moyen

- = Mauvais

III. TiO₂ et le procédé sol-gel

III.1. Les différentes phases de dioxyde de titane et leurs propriétés thermodynamiques

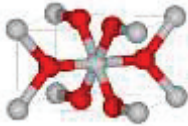
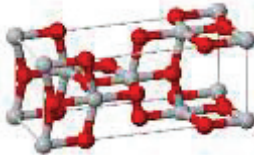
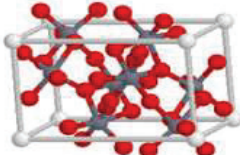
Il existe différentes phases allotropiques de dioxyde de titane dont les plus communes sont : la brookite, le rutile et l'anatase qui sont dites les trimorphes du dioxyde de titane. Selon la nature de la phase, les propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane diffèrent car leur structure cristalline change. Le premier est orthorhombique, les deux autres quadratiques. Grâce à son indice de réfraction plus élevé, le rutile possède un meilleur pouvoir couvrant que l'anatase et paraît ainsi d'un blanc plus éclatant. L'anatase a une dureté inférieure et de ce fait, est surtout utilisé lorsqu'il faut minimiser l'effet abrasif.

Le rutile est la forme thermodynamiquement stable. La transformation de l'anatase en rutile a lieu à une température entre 875 K et 1000 K ^[77], la transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ 377 kJ·mol⁻¹, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme une forme intermédiaire et métastable avec un domaine de stabilité très étroit ^[78]. Dans la structure rutile d'une part ou anatase et brookite d'autre part, le titane occupe la moitié des sites octaédriques d'un empilement respectivement de type hexagonal compact, ou cubique à faces centrées compact d'ions O²⁻.

Chaque octaèdre est une structure TiO₆ centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO₂ diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO₆, qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes dans l'anatase et/ou par des sommets dans le rutile (tableau 9).

Le dioxyde de titane est très stable thermodynamiquement grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti⁺⁴, tétravalents, et les anions O²⁻, bivalents ; il est aussi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau 9: Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane. ^[79]

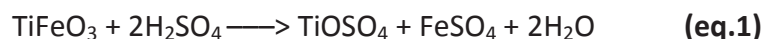
Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	Quadratique P	Quadratique I	Quadratique P _{bca}
Symétrie	D _{4h} ¹⁴	D _{4h} ¹⁹	D _{2h} ¹⁵
Nombre de TiO ₂ par maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å)	a = 4,594 b = 2,958	a = 3,785 b = 9,514	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Rayons atomique (Å)	r(Ti ⁴⁺) = 0,605 r(O ₂ ⁻) = 1,36	r(Ti ⁴⁺) = 0,605 r(O ₂ ⁻) = 1,36	r(Ti ⁴⁺) = 0,605 r(O ₂ ⁻) = 1,36
d (Ti ⁴⁺ - O ₂ ⁻) (Å)	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
Coordinance	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ₂ ⁻] = 3
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4,24	3,89	4,12
Dureté (Mohs)	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Indice de refraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2.58-2,70
Enthalpie de formation ΔfH°(298,15K) (kJ.mol ⁻¹)	-944,50±0,96	-944,50±0,96	-941,00
Entropies de formation ΔfS°(298,15K) (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	50,37±0,21	49,95±0,42	–
Structure des différentes phases cristallines			

III.2. La production industrielle de TiO₂

En raison d'un indice de réfraction très élevée, l'oxyde de titane de formule de TiO₂ est le pigment blanc le plus utilisé. Il est extrait à partir du minerai ilménite (FeTiO₃). Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique, céramique, encre et papier.

Le TiO_2 est fabriqué principalement à partir de 2 procédés: « **sulfate** » ou « **chlore** ».

Connu depuis 1917, le **procédé au «sulfate»** utilise le minerai ilménite (FeTiO_3) ou les laitiers téthanifères (slags). Le minerai finement moulu est mélangé à de l'acide sulfurique ou de l'oléum (concentration comprise entre 92-96 %) (eq.1).



Par refroidissement de la solution, on provoque la cristallisation du sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = sel vert). Ce sulfate peut être utilisé, entre autres, comme matière première pour les pigments d'oxyde de fer, pour la fabrication de H_2SO_4 par grillage ou encore comme flocculant pour le traitement des eaux résiduaires. Ensuite par injection de vapeur, intervient l'hydrolyse du sulfate de titanyle (TiOSO_4) qui se transforme en hydroxyde de titanyle $\text{TiO}(\text{OH})_2$ insoluble (eq.2). Avec cette hydrolyse, on obtient de l'acide dilué (20-23 % H_2SO_4) avec des concentrations variables de sulfate de fer.



L'hydroxyde de titanyle est séparé de l'acide dilué par filtration et ensuite transformé en TiO_2 dans un four rotatif par déshydratation (calcination) (eq.3).



Par l'addition de germes de TiO_2 aux produits d'hydrolyse, le choix judicieux de la température de recuit (entre 800 à 1000 °C) et l'addition d'agents chimiques de régulation avant et après la calcination, on obtient la qualité voulue de TiO_2 . Le procédé au sulfate produit les deux variantes de TiO_2 : rutil et anatase.

Dans le procédé au « chlore » on utilise des minerais à haute teneur en TiO_2 . Le TiO_2 contenu dans ces minerais va être transformé, grâce à l'action du coke et du chlore, en tétrachlorure de titane TiCl_4 . Cette transformation se déroule dans un réacteur à lit fluidisé, à une température de 800 à 1200 °C. Le procédé est continu (eq.4).



Dans ce procédé, le chlorure ferreux FeCl_2 va être dissous dans l'eau et séparé. En raison de l'humidité résiduelle, le laitier contient de l'acide chlorhydrique HCl qui sera également isolé et vendu comme matière première. La purification du TiCl_4 sous forme gazeuse s'effectue d'abord par refroidissement à une température < 0 °C. Le TiCl_4 concentré obtenu sera libéré de ses impuretés

(matières solides) par décantation. A l'aide d'addition de réducteurs (par exemple, acide oléique ou H_2S) et par distillation, les chlorures indésirables comme SiCl_4 , FeCl_3 , VOCl_2 seront séparés du TiCl_4 . Au final, le gaz enrichi sera transformé, à une température de 900 – 1400 °C avec de l'oxygène, en pigment TiO_2 et chlore (eq.5).

Ce dernier sera reconduit dans le procédé de réaction. La proportion de AlCl_3 (5% maxi) avant l'incinération favorise la formation de fines particules de rutile. Grâce à différentes conditions de traitement, les qualités souhaitées de rutile peuvent être obtenues.



Le procédé au «chlore» ne fournit normalement que le TiO_2 de type rutile.

On trouve le TiO_2 sous forme micrométrique mais depuis quelque temps, il est aussi employé sous forme nanométrique, en particulier dans certaines crèmes solaires et en photocatalyse.

- *Dioxyde de titane micrométrique* : Le dioxyde de titane micrométrique est appelé dioxyde de titane « fin ». Le diamètre des particules qui le composent a une taille supérieure à 1 μm . Cette forme de dioxyde de titane est utilisée dans les colorants en tant que « blanc de titane », ainsi qu'en cosmétologie. Il augmente l'effet couvrant des fonds de teint par exemple.
- *Dioxyde de titane nanométrique* : On distingue depuis quelques temps une forme de dioxyde de titane TiO_2 , nanométrique. Il est appelé dioxyde de titane « ultra-fin ». Le diamètre de ces particules est inférieur à 100 nanomètres, et bien souvent il n'excède pas quelques dizaines de nanomètres. La manipulation de ce type de matériaux est actuellement le sujet de nombreuses études de toxicité et d'écotoxicité.

III.3. Techniques de préparation de nanoparticules de TiO_2

La synthèse d'oxydes de titane nanostructurés (nanoparticules, couches minces, matériaux mésoporeux,...) est accessible grâce à la diversité des méthodes de préparation, mécaniques chimiques ou physiques ; en voie liquide ou gaz. Cette description ci dessous, permet de situer la voie sol-gel utilisée dans ce projet parmi d'autres techniques :

- ***Mecanosynthèse et synthèse mécano chimique*** : Cette technique consiste au broyage de poudres micrométriques par l'action de billes de céramiques soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique.

Citons également la synthèse mécano-chimique, où la nanopoudre est formée par une réaction chimique induite par un broyage mécanique.^[80]

- **Méthodes hydrothermales et solvothermales :** Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur de titane dans des solvants aqueux (méthodes hydrothermales) ou organiques (méthodes solvothermales), à des températures et des pressions contrôlées. La température peut presque atteindre la température d'ébullition de l'eau pour la méthode hydrothermale et donc la pression de vapeur saturante, ou peut être bien plus élevée pour la méthode solvothermale si un solvant à haut point d'ébullition est employé. Ces techniques permettent d'obtenir de petites nanoparticules, de faible distribution en taille et de cristallinité contrôlée, en ajustant les conditions expérimentales^[81]. Des nanofils, nanotubes ou nanobâtonnets peuvent également être synthétisés par ces méthodes^[80-82]. Enfin, on peut noter que d'autres approches en voie liquide sont également employées telles que les méthodes dans le CO₂ supercritique^[82].
- **Electrodéposition et oxydation directe du titane :** L'électrodéposition est une technique utilisée pour produire des revêtements de surface. Le substrat joue le rôle de cathode et est immergé dans une solution saline du matériau qui doit être déposé. En ajustant les paramètres de l'électrolyse, le potentiel de travail, la densité de courant, la température ainsi que le pH, il est possible de contrôler la structure et la morphologie du dépôt. Des nanoparticules de TiO₂ ont ainsi pu être déposées sur des nanotubes de carbone.^[83] Quant à l'oxydation directe du titane, elle consiste en l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique pour la formation de nanobâtonnets ou nanotubes de TiO₂.^[84]
- **Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) :** Elle implique une réaction chimique lors de laquelle un précurseur en phase vapeur est condensé et dégradé thermiquement pour former un matériau en phase solide. Ce procédé qui peut être utilisé en continu, est employé pour former des revêtements adhérents sur de nombreux substrats, des films et des fibres, ou bien pour élaborer des matériaux

composites par infiltration ^[85]. Ainsi des films minces de TiO_2 avec une taille de grain contrôlée, des nanoparticules ou des nanobâtonnets ont été synthétisés ^[86,87].

- **Physical Vapor Deposition (PVD) :** La PVD n'implique quant à elle pas de réaction chimique. Le matériau est premièrement évaporé par un creuset chauffant, un laser, ou un faisceau d'électrons puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Cette méthode comprend les techniques de dépôt thermique ^[88], l'implantation d'ions, la pulvérisation ^[89], pour la synthèse de fils ou de films par exemple.
- **Méthode sol-gel :** C'est un procédé souple de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO_2 , elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alcoxyde de Ti(IV)) suivie d'une condensation. En ajustant les conditions de réactions (pH, solvant, ajout d'additifs), plusieurs nanostructures peuvent être formées : nanoparticules de taille et forme contrôlées ^[90,91] ; nano-cubes, ^[92] nanobâtonnets, ^[93] nanofils ^[94]. Les avantages de cette méthode sont la pureté des produits, des températures de réaction faible, la flexibilité, la facilité de mise en oeuvre, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration ou de fonctionnaliser la surface *in situ* et son utilisation peu coûteuse pour faire des dépôts sur des surfaces larges et complexes.

Pour notre étude, c'est-à-dire l'élaboration de nanoparticules de TiO_2 fonctionnalisées par des molécules organiques en surface, seule la méthode sol-gel apparaît applicable et sera donc utilisée.

III.4. Le procédé sol-gel et les alcoxydes

III.4.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel a été utilisé pour la première fois en 1845 pour la polymérisation de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ en verre solide sous air humide. Il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit appliquée en industrie, et cela par la firme allemande Schott Glaswerke, pour la fabrication de récipients en verre. Le premier brevet « sol-gel » fut déposé en 1939.

Les sols sont des suspensions colloïdales formées de fines particules (1-300nm) dispersées dans un solvant. Si la taille des colloïdes n'excède pas une centaine de nanomètres, on parle de nanoparticules. Ils permettent le dépôt de couches minces sur des supports de formes très variées par différentes méthodes (dip-, spin- ou spray-coating). Les gels se forment à partir des sols, ce sont des réseaux tridimensionnels renfermant du solvant et résultant des liaisons entre les particules indépendantes les unes des autres dans l'état sol. Le solvant s'insère alors dans les interstices du réseau formant ce que l'on peut considérer comme un polymère dont les liaisons sont faibles.

Ce procédé qui s'est développé de façon importante au cours des vingt dernières années, est la méthode privilégiée pour l'obtention de matériaux dispersés que sont par exemple les nanocomposites de haute qualité optique, ou des matériaux hybrides organiques/inorganiques. Cela consiste à créer des réseaux mixtes inorganiques et organiques possédant d'importantes interactions interfaciales pour combiner le plus avantageusement possible les propriétés des deux matériaux nanostructurés.

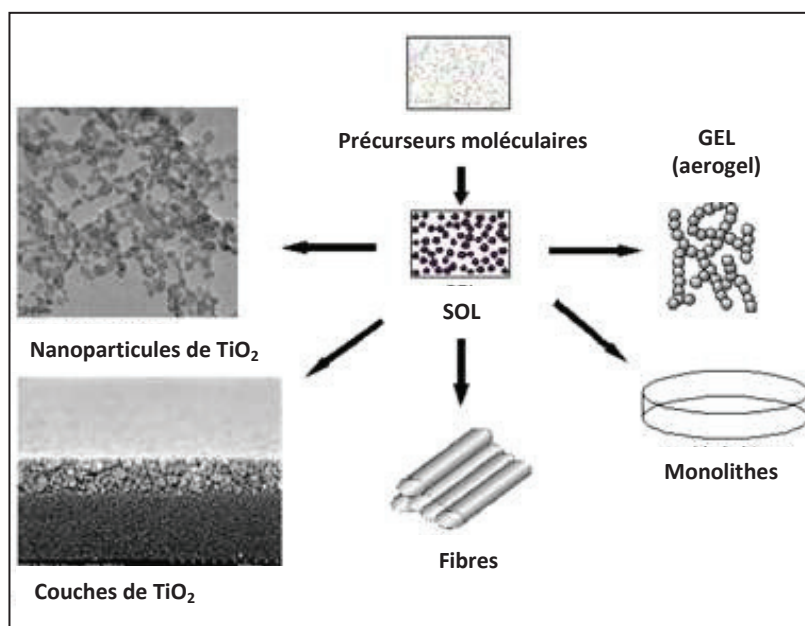


Figure 4: différentes espèces formées dans le procédé sol-gel

La méthodologie de synthèse est basée sur l'hydrolyse et la polycondensation de ces précurseurs sous forme $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W$, et les lanthanides) et R une chaîne alkyle $-C_nH_{2n+1}$ ou aryle: l'hydrolyse consiste

en une substitution nucléophile des ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH) en réagissant avec l'eau. Cette étape est suivie par des réactions de condensation des ligands hydroxyles qui permettent la production des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M ou M-(OH)-M et prédéfinissent ainsi le réseau de l'oxyde métallique.

L'hydrolyse partielle des alcoxydes peut produire des oxoalcoxydes métalliques stables comme intermédiaires sous formes polynucléaires de formule générale $M_xO_y(OR)_{4x-2y}$ dont plusieurs ont déjà été caractérisés pour le titane. ^[95]

Les différents facteurs qui influent sur la réactivité des alcoxydes métalliques sont:

- La force du nucléophile (X-OH)
- Le caractère électrophile de l'atome métallique (δ).
- La capacité du métal à augmenter sa coordinence et donc à former des oligomères. Le degré d'insaturation de la coordinence du métal peut s'exprimer par la différence N-Z où N est la coordinence maximale du métal de transition dans l'oxyde et Z est le nombre d'oxydation du métal neutre.

• **Etape d'hydrolyse :**

Les alcoxydes métalliques sont des espèces très réactives à cause de la présence des groupements alcoxydes (-OR) très électronégatifs et π -donneur qui stabilisent le métal dans son état d'oxydation le plus élevé et le rendent très réactif aux groupements nucléophiles. C'est pourquoi les alcoxydes métalliques sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et nécessitent soit une manipulation en atmosphère contrôlée ^[96], soit l'utilisation d'agents stabilisants ^[97], et souvent les deux.

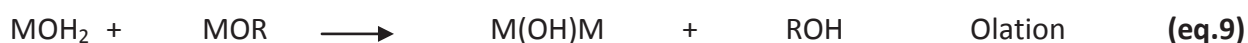
Pour obtenir des oxydes à partir des alcoxydes, ils doivent se condenser à température ambiante, et pour cela l'hydrolyse des groupements -OR est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles -OH : il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle, cette étape s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination de métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée.



- **La polymérisation inorganique**

La polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car trois mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation et l'olation) peuvent être en concurrence.

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des bons nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, entraîner la création des ponts oxo entre deux atomes métalliques (M-O-M). Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation (eq.7) et l'oxolation (eq.8).



La structure et la morphologie de l'oxyde résultant de ces réactions dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome métallique et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires, réactivités des alcoxydes) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, présence du catalyseur, concentration de l'alcoxyde métallique, solvant, température) :

La température. Les vitesses d'hydrolyse et de condensation augmentent avec la température. Il en est de même pour le vieillissement du sol lors du stockage de la solution.

La nature des solvants. Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée. Les alcoxydes sont usuellement dissous dans l'alcool parent ^[97]. Si l'alcool de dilution n'est pas l'alcool parent, le solvant peut modifier la réactivité de l'alcoxyde. En effet, des réactions d'échange entre le groupe –OR' de l'alcool de dilution et les groupements –OR de l'alcoxyde se produisent dès lors que la chaîne alkyle R' est moins encombrée que le groupe alkyl R de l'alcoxyde. Dans ce travail, l'isopropanol sera utilisé pour réaliser les solutions de Ti(OⁱPr)₄.

Le taux d'hydrolyse. C'est le rapport du nombre de moles d'eau ajouté par rapport au nombre de moles de métal M. Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation

apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par estérification, sont aussi à prendre en compte. Une quantité importante de groupements $-OH$ liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation.

L'utilisation de catalyseurs. Son influence a été particulièrement étudiée dans les cas des alcoxydes de silicium ^[98] et des alcoxydes de métaux de transition ^[99]. La catalyse basique favorise les réactions d'hydrolyse et conduit à des particules denses alors qu'une catalyse acide favorise les réactions de condensation et la formation d'espèces constituées de longues chaînes ^[100]

L'utilisation d'additifs. L'ajout d'agents chimiques fortement complexant permet de modifier la sphère de coordination du métal. Les ligands utilisés en général dans la chimie du sol-gel sont des ligands bidentates (acide organique ou β -dicétone), notés L. Ils se substituent aux groupements $-OR$ de l'alcoxyde suivant une réaction acide base de type Brönsted. Ces complexants permettent l'obtention de nouveaux précurseurs moléculaires moins réactifs dont la fonctionnalité et la réactivité sont réduites par augmentation de la coordinence et de l'encombrement stérique du métal.

La figure 5 illustre l'influence du taux d'hydrolyse et du taux de modification d'un alcoxyde tétravalent de zirconium par l'acétylacétone sur la rhéologie du milieu final.

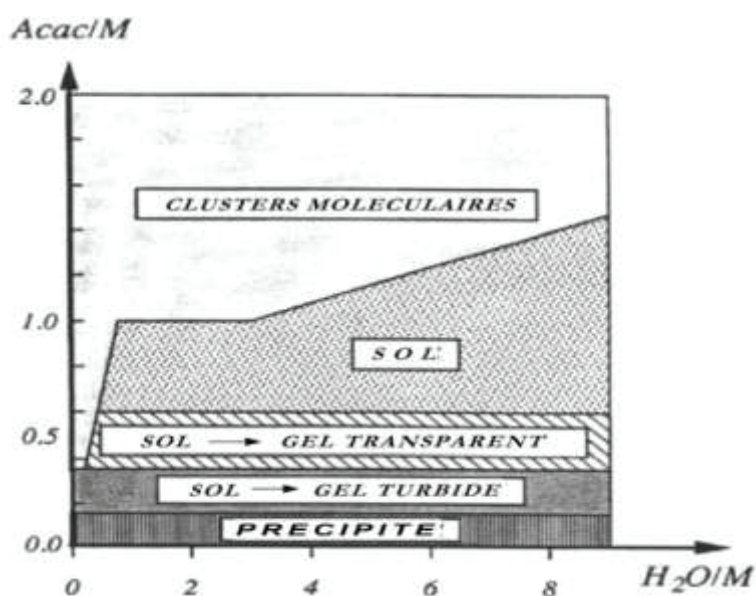


Figure 5 : Influence du taux d'hydrolyse et de la complexation d'un alcoxyde ($M = Zr$) sur la rhéologie du milieu final ^[101]

III.4.2 Les alcoxydes de titane

Les alcoxydes de titane (IV) sont largement utilisés comme précurseurs pour des matériaux aussi bien conventionnels (peintures, encres, plastiques, cosmétiques, céramiques...) que des hautes technologies (photocatalyseur, absorbeur UV, semi-conducteur...). Ce qui est important de noter c'est que si beaucoup de procédés emploient des alcoxydes de titane, l'aspect structural de ces molécules reste dans son ensemble assez mal connues. Par exemple, les structures à l'état solide de produits commerciaux tels que $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ ou $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ restent à ce jour totalement inconnues. A notre connaissance, les seuls cas où des monocristaux ont pu être obtenus concernent les produits $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ ^[102], $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ^[103], $\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{OMe})$ ^[104] et $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ ^[105] (où Np désigne le groupement néopentyle CH_2CMe_3). Les trois premiers produits présentent une structure originale à base d'un tétramère de formule $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OR})_2(\mu_2\text{-OR})_4(\text{OR})_{10}]$ (figure (6)a), tandis que le dernier existe sous la forme d'un dimère formé de deux bipyramides à base trigonale partageant une arête (figure (6)b). Les atomes de titane dans le tétramère $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_4$ (R = Me, Et) atteignent un nombre de coordination optimal de 6 par formation de deux $\mu_3\text{-OEt}$ et quatre $\mu_2\text{-OEt}$ ligands. ^[106]

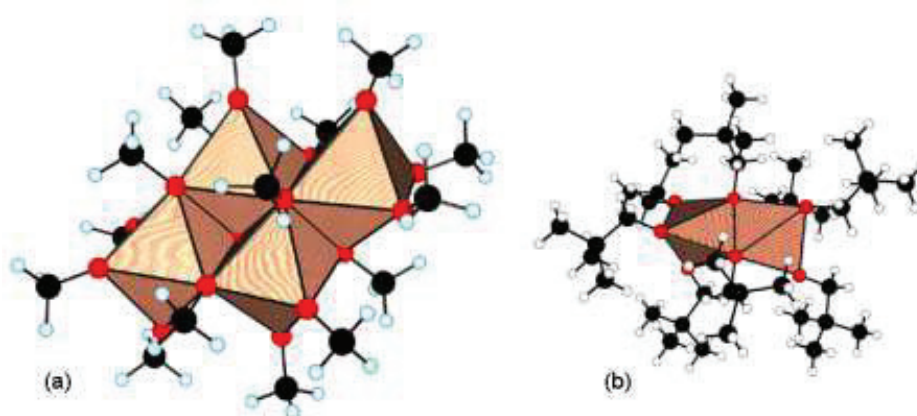


Figure 6: Structures observées à l'état solide pour les composés $\text{Ti}(\text{OR})_4$

(a) R= Me, Et ; (b) R=Np[104]

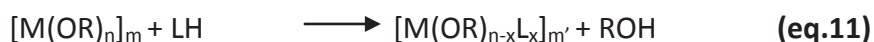
Contrairement aux alcoxydes de silicium, $\text{Si}(\text{OR})_4$, qui sont principalement tétravalents, monomériques et non solvatés, les composés $\text{Ti}(\text{OR})_4$, ont ainsi une forte tendance à augmenter leurs nombres de coordination (5,6,7). En l'absence d'une base de Lewis externe, la possibilité de coordination supplémentaire des alcoxydes de titane se traduit par leur tendance à s'associer sous

forme d'oligomères via des ponts alcoxy par un mécanisme d'addition nucléophile ou de réaction d'acido-basicité selon Lewis. L'encombrement stérique du ligand organique peut entraver cette tendance à l'oligomérisation. Par exemple, le tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ est sous forme monomère alors que tétraéthoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_4$ se présente essentiellement sous forme tétramère à l'état pur ou dilué dans un solvant non polaire, et le $[\text{Ti}(\text{ONp})_4]_2$ est sous forme dimère avec seulement des atomes de titane penta-valents.^[105] Lorsque les alcoxydes métalliques sont dissous dans des solvants polaires tels que les alcools, les molécules de solvant peuvent également se coordiner à l'élément métallique du précurseur. Cela explique que la complexité moléculaire d'un alcoxyde en solution dans l'alcool parent est en général plus faible que dans un solvant inerte apolaire (eq.10):



Les ponts alcoxy étant plus stables vis-à-vis de l'hydrolyse que les liaisons solvatées, il peut, dans certains cas, être préférable de diluer le précurseur alcoxyde dans un solvant inerte plutôt que dans l'alcool parent afin d'éviter la formation instantanée d'un précipité (cas de l'hydrolyse partielle de $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ en solution dans le n-propanol).

La complexité moléculaire de l'alcoxyde et la nature des liaisons dans ces complexes (liaisons –OR terminales ou pontantes, liaisons de solvation) conditionnent donc également la réactivité des alcoxydes et la structure des oxydes obtenus. La stratégie la plus courante pour modifier (en général réduire) la réactivité d'un alcoxyde à base d'un métal de transition est la modification de la sphère de coordination, par une réaction d'acido-basicité de Brönsted, avec un acide organique ou une β -dicétone. (eq.11)



Cette réaction est totale (Pka de ROH généralement élevée/ Pka de LH) et conduit à des complexes hétéroleptiques dont l'hydrolyse différentielle (ligand L, moins hydrolysable) conduira à un oxyde et/ou hydroxyde fonctionnalisé (hybride) (eq.12).



IV. Fonctionnalisation des supports oxides par des acides phosphoniques

L'élaboration de matériaux hybrides « inorganique-organique » permet de combiner les propriétés intrinsèques du support (oxyde métallique) à celle du greffon organique et donc l'accès à des propriétés physico-chimiques originales et contrôlées (par exemple balance hydrophobe/hydrophile, souplesse/rigidité, stabilités thermique/mécanique, réactivité acide/basique et redox).

Judeinstein et Sanchez ^[107] ont proposé la distinction entre deux classes de matériaux hybrides, cette classification est basée sur la nature de l'interaction entre la partie organique et la partie inorganique. Dans la classe I, les composantes organiques et minérales n'échangent que des interactions faibles telles que des forces de Van der Waals, des liaisons d'hydrogène ou des liaisons électrostatiques. La classe II englobe les systèmes dans lesquels les deux composantes sont liées par des liaisons chimiques fortes (covalentes). Les matériaux hybrides de classe II peuvent être obtenus soit directement par la voie sol-gel, soit par post-fonctionnalisation.

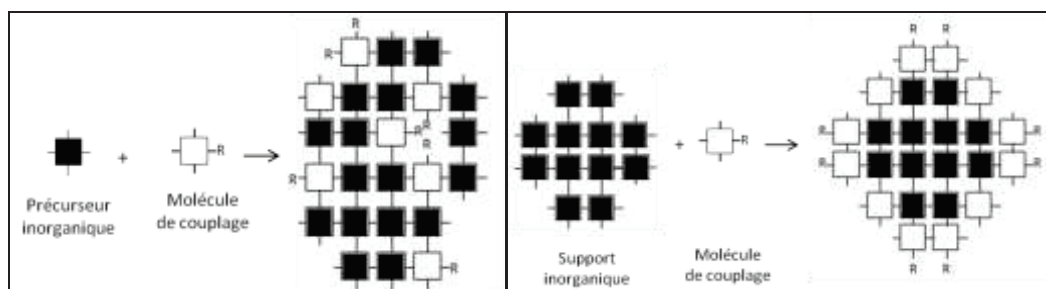


Figure 7: Représentation des matériaux hybrides de la classe II :

(a) : procédé sol-gel

(b): Post-fonctionnalisation

Les technologies récentes imposent une méthode de greffage des surfaces par des molécules fonctionnelles spécifiques pour chaque domaine d'application; avec un contrôle de la densité, de l'homogénéité et de l'orientation de la composante organique en surface. La liaison entre la molécule organique et la surface nécessite la présence d'un site d'ancrage compatible avec la nature chimique du substrat à modifier. Parmi les réactifs utilisés, citons ceux à base de silice [RSi(OR)_3 , RSiH_3 ou RSiCl_3] pour la modification de la silice et du verre ^[108], et les molécules thiolées dans le cas de l'or. ^[109-111]

Lors de la modification de surface de matériaux oxydes par des composés de type organotrialkoxysilanes ou organotrichlorosilanes, l'équilibre entre hétéro- (M-O-Si) et homo-condensation (Si-O-Si) dépend de la nature du support et de la quantité d'eau présente. En effet si l'eau est nécessaire à la formation d'une mono-couche de surface,^[112-115] l'homo-condensation augmente avec la quantité d'eau présente et donc le risque de former des multicouches par polymérisation des molécules organosiliciées multifonctionnelles.^[116] En conséquence, la qualité de la fonctionnalisation de surface par des composés de type organotrialkoxysilanes ou organotrichlorosilanes est très sensible au taux d'hydratation du solvant ou de la surface de l'oxyde.

Les dérivés à base de phosphore sont beaucoup moins sensibles à la substitution nucléophile que les dérivés à base de silicium, ce qui a deux conséquences importantes: une stabilité cinétique des liaisons P-O-C vis-à-vis de l'hydrolyse et des réactions d'homo-condensation, pour former des liaisons P-O-P à partir de groupements P-O-H, qui nécessitent des températures élevées sous conditions anhydres.^[117] Ainsi, les acides et les esters (plus solubles) organophosphorés de type phosphoriques $R_xPO_4H_{3-x}$, phosphoniques RPO_3H_2 et phosphiniques R_2PO_2H , présentent l'avantage de ne pas donner de réactions d'homo-condensation dans les conditions du procédé sol-gel tandis que les réactions d'hétéro-condensation et la formation de liaisons M-O-P sont favorisées cinétiquement, *via* la protonation des groupements alcoxys partants par la fonction acide P-O-H. Ils permettent ainsi de modifier proprement une surface dans l'eau pure ce qui est impossible avec les composés organosilylés.

Il existe donc une littérature abondante rapportant l'utilisation de ces molécules organophosphorés pour la modification de surface d'oxydes métalliques massifs, en couche minces ou nano-structurés. Très récemment, Bujoli et al.^[118] ont publié une revue très exhaustive des travaux sur ce domaine et nous ne détaillerons donc pas cet aspect de la littérature dans ce manuscrit. Il est un fait reconnu que les molécules organophosphorés permettent un contrôle de la fonctionnalisation de surfaces d'oxydes métalliques résultant de la non-compétition entre hétéro- et homo-condensation mais également que cet ancrage est fort de part la potentialité qu'ont ces molécules à former jusqu'à 3 liaisons M-O-P, en particulier pour les acides/esters phosphoniques. L'acide phosphonique contient un atome de phosphore tétracoordonné qui est lié à deux groupes hydroxyles et un atome d'oxygène doublement lié. La présence de trois atomes d'oxygène permet

d'avoir une (des) liaison(s) covalente(s) de l'acide phosphonique à la surface de l'oxyde en soit un mode monodenté, bidenté, ou tridenté. La chimisorption via des interactions électrostatiques et/ou des liaisons hydrogènes peuvent également se produire. En outre, les liaisons peuvent être sous forme soit de ponts (chaque oxygène de l'acide se lie à un atome métallique de surface) ou chélatants (deux ou trois atomes d'oxygène de l'acide se lient à un même atome métallique). Toutes ces possibilités conduisent à une grande variété de configurations possibles de liaison (figures 8).

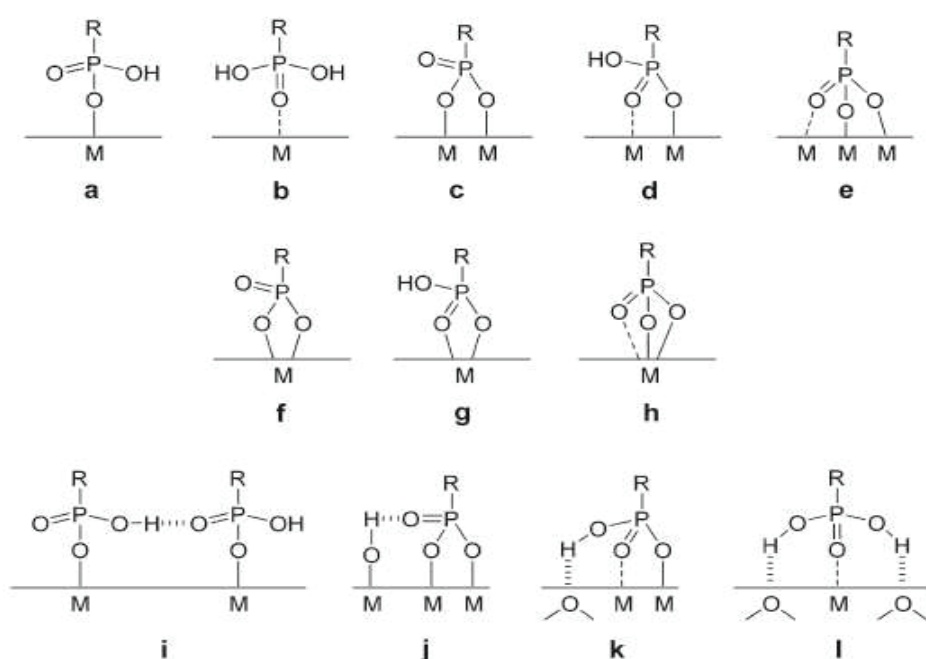


Figure 8: Différents modes de liaisons possibles d'un acide phosphonique en surface d'un oxyde métallique

Plusieurs études ont montré que les acides phosphoniques se lient plus fortement en surface du TiO_2 que les acides carboxyliques ; les valeurs rapportées de la constante de formation d'adduits de surface K_{ad} et qui représentent dans ce cas la force de fixation des acides phosphoniques en surface du TiO_2 sont de 1 à 2 fois supérieures à celles des acides carboxyliques analogues. Ainsi, dans des conditions de synthèse identiques, les adduits formés par fonctionnalisation de la surface par les acides phosphoniques sont plus nombreux que ceux formés par fonctionnalisation par les acides carboxyliques correspondants. Reven et al. ^[119] ont montré que les molécules bi-

fonctionnelles $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{PO}_3\text{H}_2$ ($n=2, 3, 11$ et 15) sont essentiellement greffées par la fonction PO_3H_2 sur des surfaces de TiO_2 et ZrO_2 . En outre, des valeurs élevées K_{ad} sont souvent corrélées avec de faibles constantes de désorption, ce qui explique et conduit à une persistance plus importante des acides phosphoniques sur des surfaces d'oxydes métalliques dans les solvants protiques.

Dans le cas d'un procédé par post-fonctionnalisation, la liaison entre l'acide phosphonique et la surface du TiO_2 résulte de la formation des liaisons Ti-O-P grâce à une condensation des groupements P-O-H avec les hydroxyles de surface et/ou la coordination de ces groupements phosphoniques avec les sites acide de Lewis en surface. Pour la modification via le procédé sol-gel, par préfonctionnalisation, le précurseur alcoxyde à base de titane, et plus particulièrement $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, est modifié par réaction avec l'acide phosphonique dans un solvant organique anhydre, des liaisons M-O-P sont formés par la réaction de métathèse. Une étape d'hydrolyse ultérieure dans l'eau conduit aux liaisons M-O-M pour former le réseau de TiO_2 à partir des alcoxydes modifiés dans la solution, aboutissant ainsi à des matériaux d'oxyde de titane fonctionnalisés par des groupements organo-phosphoniques en surface. Les composés organophosphorés utilisés comme molécules de couplage ont donc montré une grande importance pour la modification des surfaces de TiO_2 , et présentent une alternative très prometteuse pour remplacer les organosilanes, les acides carboxyliques et les organotitanates.

Il existe néanmoins des difficultés lors de l'utilisation de ces molécules qui sont (i) la tendance à la cristallisation des phosphonates et des phosphates métalliques par extraction (dissolution) du métal et (ii) la caractérisation du mode de coordination de surface qui constitue un vrai challenge pour les « spectroscopistes ». En effet si la première difficulté peut être corrigée par une adaptation des conditions opératoires (concentrations des réactifs, température, ...), la deuxième fait appel à l'utilisation de données croisées entre différentes méthodes de caractérisation de surface que sont :

- XPS : Evolution des énergies de liaison des signaux O_{1s} et P_{2p}
- TOF SIMS : Présence des fragments MOPO_2^- , MOPO_3^- , MO_2PO_3^-
- RMN solide : Mesure des déplacements chimiques lors d'expériences ^{31}P et ^{17}O MAS voire ^1H MAS pour les fonctions P-OH restantes

- DRIFT : Evolution des bandes d'absorption dans la région de la liaison P-O entre 1300 et 800 cm^{-1}
- Des mesures d'angle de contact, d'AFM ou de spectroscopie UV-visible pour estimer le taux de recouvrement qui dépend du mode de coordination

La plupart de ces études ont été faites sur des substrats métalliques ou oxydes modèles plans et les résultats sont souvent difficilement transposables au cas des nanoparticules. Les travaux réalisés par les équipes de L. Reven et al. (au Canada) et H. Mutin et al. (en France) ont montré que les modes de coordination bidentate (c) et tridentate (e) étaient les plus courants sur des surfaces de TiO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 .

V. Objectifs de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse était « le développement et l'élaboration de matériaux inorganiques nano-structurés pour l'élimination de micro-polluants de type HAP dans des effluents aqueux".

Le cahier des charges devait tenir compte d'une part :

- De la nature des polluants à éliminer
- De leur faible quantité donc du grand volume d'eau à traiter

Et d'autre part :

- D'un mode d'élaboration du matériau si possible simple voire «industrialisable »
- De sa tenue mécanique et chimique en milieu aqueux
- De sa haute surface de contact pour faciliter la cinétique d'absorption
- De sa sélectivité et de sa recyclabilité

Nous avons décrit plusieurs méthodes basées sur la dégradation des molécules par oxydation, photo-oxydation ou biodégradation dans ce chapitre. Néanmoins, l'une des plus utilisées reste l'adsorption de ces polluants, en raison de la simplicité de mise en œuvre, de l'absence d'influences sur l'environnement et ses aspects économiques. L'un des adsorbants les plus utilisés est le charbon actif, dont la régénération difficile conduit généralement à son incinération à saturation. Ceci a orienté notre travail de recherche vers de nouveaux adsorbants efficaces, stables et recyclables basés sur des matériaux inorganiques de type oxyde, et en particulier TiO_2 et ZrO_2 .

Pour répondre au cahier des charges, nous avons proposé de travailler sur ces matériaux nano-structurés donc à haute surface spécifique et fonctionnalisés en surface par des molécules possédant des fragments organiques (R) mono- ou poly-aromatiques, susceptibles d'en modifier les propriétés d'absorption vers une meilleure efficacité et sélectivité. En effet, compte tenu de la nature des polluants visés et de la particularité bien documentée des **composés aromatiques** à former des complexes de transfert de charge par " **π -stacking**" et étant donné que ces interactions sont effectives en milieu aqueux, nous avons choisi de favoriser la formation de ces complexes de transfert de charge avec les HAPs en solution. Ensuite, dans le but d'obtenir un greffage efficace et

pérenne, nous nous sommes tournés vers des greffons phosphonates $R-P(O)(OH)_2$ plutôt que carboxylates $R-COOH$. Il fallait également répondre à la problématique d'absorption de micro-polluants c'est-à-dire de polluants à l'état de trace et dont la sélectivité du matériau était l'une des premières réponses. Celle-ci a été associée au développement d'un design structurel original de ces absorbants en favorisant des flux de matière élevés *via* l'élaboration de nano-composites à base de textile. Enfin, pour que nos matériaux puissent être un minimum compétitif par rapport aux matériaux carbonés, les performances de recyclabilités et donc leur ré-utilisation devait faire l'objet d'une attention particulière.

Ce travail possède ainsi trois volets interdépendants:

- **Un volet en chimie organique** : qui consiste au développement de méthodologie de synthèse de composés poly-aromatiques permettant d'accéder simplement à des greffons phosphonés polyaromatiques stables et utilisables pour la fonctionnalisation de surfaces inorganiques et ;
- **Un volet en chimie inorganique et chimie du solide**: qui cible la synthèse de précurseurs moléculaires et leur utilisation par une approche eco-conceptuelle "bottom-up & one pot" afin d'obtenir soit des nanopoudres hybrides, soit des matériaux nanocomposites à base de textiles fonctionnalisés par des motifs polyaromatiques en surface, pour avoir ainsi un support de grande surface spécifique et permettant le traitement de grands volumes d'eau en peu de temps.
- **Un volet en chimie analytique** : qui porte sur l'évaluation des performances des nano-matériaux obtenus pour l'élimination de micro-polluants de types HAP dans des effluents aqueux

VI. Références

- [1] Palayer, J. ; Degardin, P. ; Lohest, P. ; Mourey, V. ; Pereira-Ramos, L. *service environnement*, **1997**.
- [2] Miège, C; Dugay, J. ; Hennion, M.C. *ADEME, Angers*, **1999**, No. 3359.
- [3] Shuttleworth, K.; Cerniglia, C.E. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1995**, 54,291-302.
- [4] Feix, I. ; Wiart, J. *ADEME*, **1995**.
- [5] GTZ (Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) **1995**.
- [6] Edwards, N.T. *J. Environ. Qual.* **1983**, 12, 427-441.
- [7] Costes, J.M. ; Druelle, V. *Rev. Inst. Franç. Pétr.* **1997**, 52(4):425-437.
- [8] INERIS-*Rapport Annuel Scientifique*, **2000**.
- [9] Dennis, J.M; Massey, R.C; McWenny, D.J; Watson, D.H *Battelle Press*, Columbus, Ohio, **1983**, 405.
- [10] OSPAR Commission, *OSPAR Priority Substances Series*, **2001**.
- [11] Rayzal, M. ; Deroubaix, G. *ADEME, Direction de l'industrie* **1998**.
- [12] Holland, M.R.; Jones, H.H., Berdowski, J., Bleeker, A., Visschedijk, A.J.H. *Final report for European Commission DG Environment* **2001**.
- [13] Léotz-Gartziandia. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **2000**, 20: 245-258.
- [14] *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) factsheet*, United States Environmental Protection Agency, **2008**.
- [15] Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001, *Journal officiel* du 22 décembre **2001**.
- [16] Remillon, O. ; *Agence de l'eau Rhin Meuse*, **2003**.
- [17] J.-H. Sun ; G.-L. Wang ; Y Chai ; G. Zhang, J. Li ; J. Feng. *Eco. Env. Saf.* **2009**, 72, 1614-1624.
- [18] Li, G. ; Xia, X. ; Yang, Z.; Wang, R.; Voulvoulis, N. *Eco. Env. Saf.* **2006**, 144, 985-993.
- [19] leau wordpress, Les HAP nouveaux polluants de l'eau distribuée par la cavil, **2007**.
- [20] DRIRE Rhône-Alpes. *Ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement*, **2001**.
- [21] leau wordpress, *nouveaux polluants du Rhône (principale alimentation de l'eau du Grand Lyon)*, **2009**.
- [22] Sheoran, A.S; Sheoran, V. *Min. Eng.*, **2006**, 19(2):105.
- [23] Navacharoen, A.; Vangnai, A.; S. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, Vol. 65, 818-826.
- [24] Bautista, L.F.; Sanz, R.; Molina, M. C ; González, N.; Sánchez, D. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2009**, Vol. 63, 913-922.
- [25] Wang, J; Liu, G. F; Lu, H.; Jin, R. F; Zhou, J. T; Lei, T. M.; *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2012**, Vol. 67, 73-77.
- [26] Nowak, B.; Pająk, J.; Drozd-Bratkowicz, M.; Rymarz, G.; *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2011**, Vol. 65, 757-767.
- [27] Shengwei, P; Qixing, Z.; Zhang, C.; Zhineng, Z. *J. Hazard. Mater.* **2009**, Vol. 168, 1490- 1496.
- [28] Huang, X. D.; El-Alawi, Y.; Gurska, J.; Glick, B. R.; Greenberg, B. M. *Microchem. J.* **2005**, Vol. 81, 139-147.
- [29] Gerhardt, K. E.; Huang, X. D.; Glick, B. R; Greenberg, B. M.; *Plant Sci.* **2009**, Vol. 176, 20-30.
- [30]. Raghu, S.; Lee, C. W.; Chellammal, S.; Palanichamy, S.; Basha. C. A. *J. Hazard. Mater.* **2009**, Vol. 171, 748-754.
- [31] Chung-Hsin, W; Chao-Yin, K; Chung-Liang, C *J. Hazard. Mater.* **2008**, Vol. 153, 1052-1058.
- [32] Qi, H; Sun, D; Chi, G. *J. Environ. Sci.* **2007**, Vol. 19, 1136-1140.

- [33] Laisheng, L; Wanpeng, Z; Pengyi, Z; Ping, L; Qiuyun, Z; Zulin, Z. ; *Desalination*. **2007**, Vol. 207, 114-124.
- [34] Katsoyiannis, I. A; Canonica, S; Von Gunten, U. *Water Res.* **2011**, Vol. 45, 3811-3822.
- [35] Kim, I; Yamashita, N; Tanaka, H. *Chemosphere*. **2009**, Vol. 77, 518-525.
- [36] Garcia-Segura, S; Garrido, J. A; Rodríguez, R. M; Cabot, P. L; Centellas, F; Arias, C; Brillas, E. *Water Res.* **2012**, Vol. In Press, Accepted Manuscript.
- [37] Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Pichat, P. *Catalysis Today* **1993** 17 (1-2) 7–20.
- [38] Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M.; *Applied Catalysis B Environmental* **2002**, 39 (1) 75–90.
- [39] Abadi, S.; Sebzari, M.; Hemati, M.; Rekabdar, F.; Mohammadi, T.; *Desalination*. **2011**, Vol. 265, 222-228.
- [40] Yanqiu Pan, Tingting Wang, Hongmei Sun, Wei Wang. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, Vol. 89, 78-83.
- [41] Benítez, F. J; Acero, J. L; Leal, A. I. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, Vol. 50, 354-364.
- [42] Bódalo-Santoyo, A; Gómez-Carrasco, J. L; Gómez-Gómez, E; Máximo-Martín, F; Hidalgo Montesinos, A. M. *Desalination*. **2003**, Vol. 155, 101-108.
- [43] Agenson, K. O; Oh, J. I; Urase, T. *J. Membr. Sci.* **2003**, Vol. 225, 91-103.
- [44] Khan, A. R.; Al-Bahri, T. A.; Al-Haddad, A.; *Water Res.* **1997**, Vol. 31, 2102-2112.
- [45] Wei-ling Sun, Yan-zhi Qu, Qing Yu, Jin-ren Ni. *J. Hazard. Mater.* **2008**, Vol. 154, 595-601.
- [46] Bais, N; Bouzaza, A; Guernion, P. Y; Laplanche, A. *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* **2008**, Vol. 47, 316-322.
- [47] Lefebvre, E.; Legube, B. ; *Water Res.* **1993**, Vol. 27, 433-447.
- [48] Aguilar, M. I.; Sáez, J.; Lloréns, M.; Soler, A.; Ortuño, J.F.; Meseguer, V.; Fuentes, A. *Chemosphere*. **2005**, Vol. 58, 47-56.
- [49] Bansal, R.P.; Goyal, M. Activated Carbon Adsorption, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL, USA, **2005** 33487–2742.
- [50] Sontheimer, H.; Crittenden, J.; Summers, R.S. Activated Carbon for Water Treatment, 2nd edn, Forschungstelle Engler-Bunte-Institute, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany. **1988**
- [51] Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, M.; Adrian, D.D. *Water Res* **1999**; 33; 2469
- [52] Smith, J.A., Galan, A. *Environ. Sci. Technol.* **1995** 29, 685–692.
- [53] Gaboriau, H.; Saada, A. *Chemosphere* **2001** 44, 1633–1639.
- [54] Zeledón-Toruno, Z.C. Montserrat Sole-Sardans. *Chemosphere* **2007** 67, 505-512
- [55] Paolis, F.; Kukkonen, J. *Chemosphere* **1997** 34 (8), 1693–1704.
- [56] Rebhun, M. ; Meir, S. ; Laor, Y. *Environ. Sci. Technol.* **1998** 32, 981–986.
- [57] Mackay, A.A.; Gschwend, P.M. *Environ. Sci. Technol.* **2000** 34, 839–845.
- [58] Boving, T.B.; Zhang, W. *Chemosphere* **2004** 54, 831–839.
- [59] Ko, S.; Schlautman, M.A.; Carraway, E.R. **1998**. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2769–2775.
- [60] Vidal, C.B.; Nascimento, R.F.; J. Colloid Interface Sci. **2011** 357, 466–473
- [61] Smith, J.A.; Jaffe, P.R.; Chiou. *Environ. Sci. Technol.* **1990** 24 (8), 1167–1172
- [62] Zhu, L.; Li, Y.; Zhang. *Environ. Sci. Technol.* **1997** 31 (5), 1407–1410.
- [63] Dentel, S.K.; Jamrah, A.I. Sparks, D.L. *Water Res* **1998**. 32 (12), 3689–3697.
- [64] Upson, R.T.; Burns, S.E. *J. Colloid Inter Sc.* **2006** 297, 70–76.
- [65] Huang, H.C.; Lee, J.F.; Chao, H.P.; Yeh, P.W.; Yang, Y.F.; Liao, W.L. *J. Colloid Inter Sc.* **2005** 286, 127–133.
- [66] Changchaivong, S.; Khaodhiar, S. *Applied Clay Science* **2009** 43, 317–321

- [67] Riu, J.; Maroto, A.; Rius, F.X. *Talanta*, **2006** 69(2); 288.
- [68] Liu, Y.; Choi, H.; Dionysiou, D.; and Lowry, G.V. *Chem. Mater.*, **2005b** 17(21): 5315.
- [69] Zhang, W.X. *J. Nano. Res.*, **2003** 5:323-323.
- [70] Banfield, J.F.; Navrotsky, A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**. 67, Washington DC, 1753 pp.
- [71] Rusanov, A.I. *Surface Science Reports*, **2005** 58(5-8):111.
- [72] Zhang, H.; Penn, R.L.; Hamers, R.J.; Banfield, J.F. **1999** *J. Phys. Chem. B*, 103(22):4656
- [73] S. Yapa et al. *Adsorption* **2005**, 10, 287.
- [74] Ma et al. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303.
- [75] Janiak, C. *Dalton* **2000**, 3885.
- [76] Scherlis, D.A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3207.
- [77] Zhang, H.; Banfield, J.F. *J. Phys. Chem. B*, **2000**. 104: p. 3481.
- [78] Chrétien, A.; Freundlich, W.; Masson et Cie, **1963**. 9: p. 1-8.
- [79] Fujishima, A.; Hoshimoto, K.; Toshiya, W.; Bkc, Inc **1999**. Japon.
- [80] Anuradha, T. V.; Ranganathan, S. *Bull. Mater. Sc.*, **2007**, vol. 30, no. 3, 263-269.
- [81] Cassaignon, S. ; Koelsch, M.; Jolivet, J.-P. *J. Mater. Sc.* **2007**, vol. 42, no. 16, 6689-6695.
- [82] Alonso, E.; Montequi, I.; Cocero, M. J. **2009** *J. of Supercritical Fluids*, vol. 49(2), 233-238.
- [83] Jiang, L.-C.; Zhang, W.-D.; **2009** *Electroanalysis* vol. 21(8), 988-993.
- [84] Nagaveni, K.; Sivalingam, G.; Hegde, M.S.; Madras, G. **2004** *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38(5), 1600-4.
- [85] El-Sheikh, A.; **2004** *Surface and Coatings Technology*, vol. 187(2-3), 284-292.
- [86] Pradhan, S.; **2003** vol. 256(1-2), 83-88.
- [87] Seifried, S.; Winterer, M.; Hahn, H.; **2000** *Chem. Vap. Dep.*, vol. 6(5), 239-244.
- [88] Wu, J.; Shih, H.; Wu, W.; Tseng, Y.; Chen, I.; **2005** *J. Crystal Growth*, vol. 281(2-4), 384-390.
- [89] Zeman, P.; Takabayashi, S.; **2003** *Thin Solid Films*, vol. 433(1-2), 57-62.
- [90] Moritz, T.; Reiss, J.; Diesner, K.; Su, D.; Chemseddine, A. **1997** *J. Phys. Chem. B* vol. 101, no. 41, 8052-8053.
- [91] Sugimoto, T. *J. Colloid Inter Sc.*, **2003** vol. 259, no. 1, 43-52.
- [92] Sugimoto, T. *J. Colloid Inter Sc.* **2003** vol. 259, no. 1, 53-61.
- [93] Miao, L.; Tanemura, S.; Toh, S.; Kaneko, K.; Tanemura, M.; *J. Crystal Growth*, **2004** vol. 264, no. 1-3, 246-252.
- [94] Lin, Y.; Wu, G. S.; Yuan, X. Y.; Xie, T.; Zhang, L. D. **2003**, 15 (17), 2917-2922.
- [95] Day, V.W.; Eberspacher, T.A.; Chen, Y. **1995** *Inorg. Chim. Acta*, 229, 391.
- [96] Pierre, A.C. **1991** *Ceram. Bull.* 70, 1281
- [96] Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D.P.; *Metal Alcoxydes*, Academic Press, London, **1978**, pp.149.
- [97] Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 65.
- [98] Pope, E.J.A.; Mackenzie, J.D. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 87, 185.
- [99] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C.; **1988**, *Progress in Solid State Chemistry*, 18, 259.
- [100] Brinker, C. F.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science, the physics and Chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [101] Duguet E., *Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Université de Bordeaux 1. <http://www.icmcb.u-bordeaux.fr/duguet/hoim-ed1.pdf>
- [102] Wright, D.A.; Williams, D.A.; *Acta Crystallogr*, **1968** B24, 1107
- [103] Ibers, J.A.; *Nature* **1963**, 197, 686

- [104] Witters, R.D.; Caughlan, C.N.; *Nature* **1965**, 205, 1312
- [105] Boyle, T.J.; Alam, T.M.; Mechenbier, E.R.; Scott, B.L.; Ziller, J.W.; *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3293
- [106] J. A. Ibers, *Nature* 197, 686 (1963). D. A. Wright, D. A. Williams, *Acta Crystallogr.* 24B **1968**, 1107
- [107] Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511-25.
- [108] Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92.
- [109] Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7155.
- [110] Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7164.
- [111] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321.
- [112] Angst, D. L.; Simmons, G. W.; *Langmuir* **1991**, 7, 2236.
- [113] Le Grange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R. ; *Langmuir* **1993**, 9, 1749.
- [114] McGovern, M. E.; Kallury, K. M. R.; Thompson, M.; *Langmuir* **1994**, 10, 3607.
- [115] Glaser, A.; Foisner, J.; Hoffmann H.; Friedbacher, G. *Langmuir* **2004**, 20, 5599.
- [116] Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J.; *Langmuir* **2000**, 16, 7268.
- [117] Mutin, P.H. ; Guerrero, G.; Vioux, A.; *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3761–3768
- [118] Queffélec, C. ; Petit, M. ; Janvier, P. ; Knight, D. A. ; Bujoli, B. ; *Chem. Rev.* **2012**, 112, 3777–3807
- [119] Pawsey, S; Yach, K.; Reven, L. *Langmuir* **2002**, 18, 5205-5212

Chapitre II:

Préparation des synthons phosphoniques

Chapitre II: Préparation des synthons phosphoniques

I. Introduction	57
I.1. Synthèse esters phosphoniques :.....	57
I.1. 1.Voie A : Introduction directe des groupes phosphoniques par création d'une liaison C-P :.....	58
I.1.1.1.Réaction de Michealis-Arbuzov :	58
I.1.1.2. Réaction de Michealis-Becker :	58
I.1.1.3.Couplage de Hirao :	59
I.1.1.4.Addition phospho-Michael :.....	60
I.1.2. Voie B : Introduction indirecte des groupes phosphoniques :	61
I.1.2.1. Réaction d'aza-Michael :	61
Choix des amines et nucléophilie:.....	61
I.1.2.2. Réaction de Heck :	63
I.2. Hydrolyse des esters phosphoniques en acides :	65
II. Résultats et discussions :	66
II.1. Réaction de Heck :	66
II.1.1. Arylation du vinylphosphonate de diéthyle :	66
II.1.2. Réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle :	68
II.2. Synthèse des esters phosphoniques aromatiques $\text{ArNR}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ par aza-Michael :	69
II.2.1. Effet du solvant sur la cinétique de la réaction d'aza-Michael :	69
II.2.2. Réaction d'aza-Michael entre le vinyl phosphonate de diéthyle et différentes amines :	70
II.3 Hydrolyse des esters en acides phosphoniques aromatiques:	74
III. Conclusions	76
IV. Partie expérimentale :.....	77
IV.1. Synthèse des esters phosphoniques aromatiques :	77
IV.1.1. Via le couplage de Heck.....	77
Arylation du vinylphosphonate de diéthyle :	77
Réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle :	77
IV.1.2. Via l'addition d'aza-Michael	77
IV.2. Synthèse des acides phosphoniques aromatiques :	83
IV.2.1. Synthèse des Intermédiaire silylés:.....	83
IV.2.2. Synthèse des acides phosphoniques :	85
V. Références:	90

I. Introduction

Comme nous l'avons vu en introduction générale, nous avons cherché à élaborer de nouveaux matériaux incluant des fonctions acides phosphoniques liées à un ou plusieurs cycles aromatiques. Le groupement phosphonique va permettre d'avoir un ancrage covalent en surface des nanoparticules de TiO_2 , et de l'autre côté, les cycles aromatiques serviront à réaliser pour un complexe de transfert de charge par « π -stacking » avec des HAP. Ce mode d'adsorption réversible en passant d'un solvant aqueux à un solvant organique convenable permettra de régénérer les matériaux. Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire de préparer les composés aryles-phosphoniques. C'est l'objet de ce chapitre.

I.1. Synthèse esters phosphoniques :

Une sélection des stratégies les plus avantageuses pour l'introduction de fonctions acides ou esters phosphoniques sur des motifs organiques a fait l'objet de nombreuses études récentes. A cet effet, deux approches principales peuvent être envisagées : soit l'introduction directe du groupe phosphonique par création de liaison P-X [voie A], soit par des réactions de couplages sur des réactives liées aux motifs phosphonates [Voie B] (Figure 1).

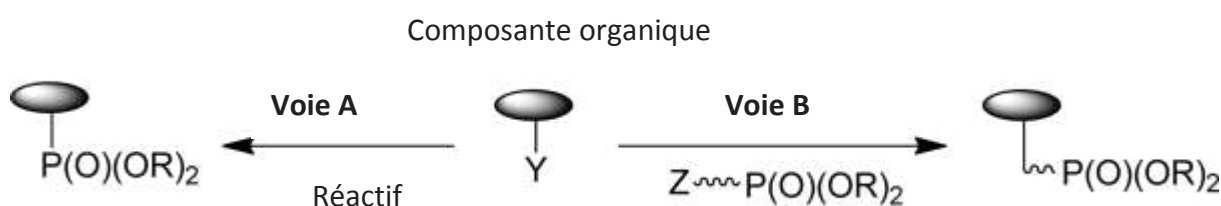


Figure 1 : Les deux approches envisagées pour avoir des phosphonates fonctionnalisés

Dans le cadre de nos travaux, nous sommes plutôt intéressés par la voie B. Cependant, nous allons dans la suite passer en revue les deux approches.

I.1.1. Voie A : Introduction directe des groupes phosphoniques par création d'une liaison C-P :

Dans une étude très récente, Bunch et al. ^[1], ont réalisé une description détaillée des méthodes chimiques modernes pour l'introduction des acides phosphoniques sur différents types de surfaces.

Nous avons sélectionné les méthodes considérées comme les plus commodes et accessibles afin d'accéder à des acides et des esters phosphoniques.

I.1.1.1 Réaction de Michealis-Arbuzov :

La réaction de Michaelis-Arbuzov, également connue sous le nom de la réaction d'Arbuzov est l'une des réactions les plus connues et étudiées pour la formation des liaisons C-P. Cette réaction découverte par Michaelis en 1898, ^[2] et largement étudiée par Arbuzov ^[3] consiste en une réaction entre un phosphite triester $P(OR)_3$ avec un halogénure d'alkyle, induisant la conversion du P(III) en espèces phosphorés pentavalentes $P(V)[RPO(OR)_2]$ (schéma 2). ^[4]

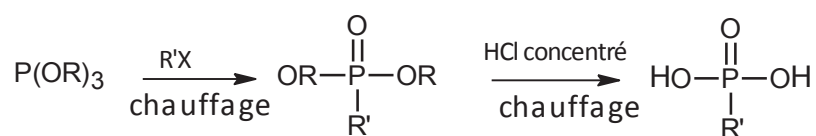


Figure 2 : Réaction de Michealis-Arbuzov suivie par l'hydroyse de l'ester en acide phosphonique.

Bien que des températures élevées soient nécessaires pour l'activation de cette réaction, des données très récentes ont montré que, pour certains substrats, cette addition peut être avantageusement réalisée à température ambiante en présence d'un acide de Lewis approprié. ^[5]

I.1.1.2. Réaction de Michealis-Becker :

La réaction de Michaelis-Becker est aussi devenue la réaction de choix pour la synthèse des dialkylesters des acides alkylphosphoniques. Cette réaction utilise des phosphites secondaires $HPO(OR)_2$ en présence d'une base et d'un halogénure d'alkyle délivre le composé souhaité (Schéma 3) ^[2]. Ce protocole de synthèse peut être utilisé pour des substrats sensibles thermiquement, celui étant effectué souvent à température ambiante. ^[6-9]

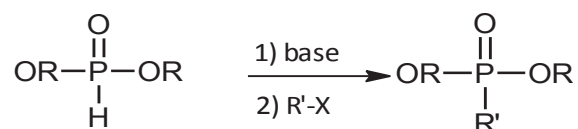
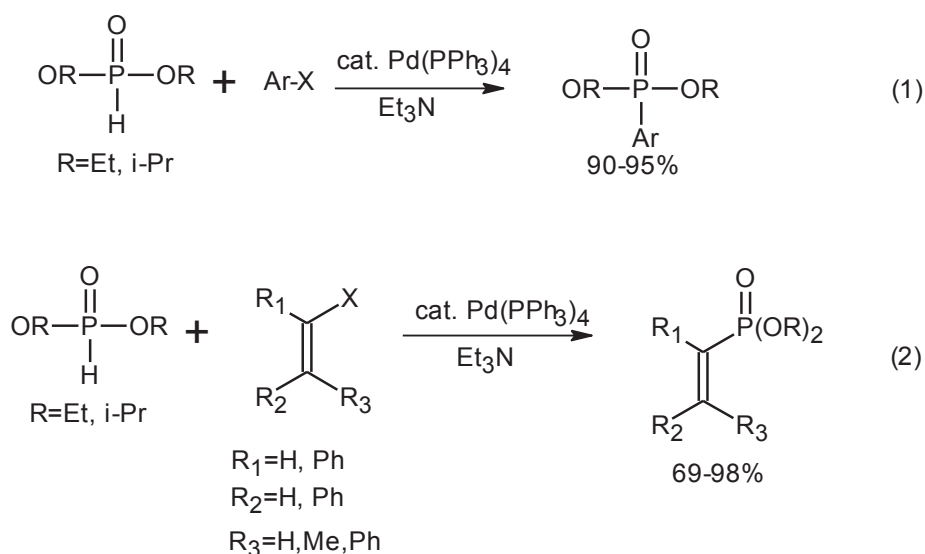


Figure 3 : Réaction de Michealis-Becker.

La synthèse de plusieurs alkylphosphonates via les réactions de Michealis-Arbuzov ou Michealis Becker a été décrite par Iorga et al. ^[10]

I.1.1.3. Couplage de Hirao :

Les réactions décrites précédemment sont applicables dans le cas des halogénures d'alkyle ; mais des conditions spécifiques sont souvent nécessaires dans le cas des halogénures d'aryle et de vinyle. Dans ce contexte, dans les années 80, Hirao et al. ont réalisé pour la première fois un couplage catalysé au palladium entre ces halogénures et les phosphites de dialkyle $\text{HPO}(\text{OR})_2$ (Figure 4(1)). ^[11-13]

Figure 4 : Couplage de Hirao (X=I, Br). ^[11,12]

Depuis lors, cette approche a été largement utilisée pour préparer divers phosphonates. Montchamp et al. ^[14] ont développé cette réaction avec les chlorures d'aryle qui ne réagissent pas dans des conditions Hirao, en réduisant en même temps la quantité de catalyseur au palladium à 1% molaire. Ces résultats intéressants ont poussé plusieurs groupes à développer cette voie de

synthèse avec d'autres métaux. Buchwald et al. ^[15], Fu et al. ^[16-17] et Ogawa et al. ^[18] ont pu remplacer le palladium par du cuivre avec succès. D'autre part, l'utilisation du nickel a également été étudiée. ^[19-22] Cependant, dans ce dernier cas les conditions de réaction sont relativement sévères.

I.1.1.4. Addition phospha-Michael :

Cette réaction est similaire aux réactions de Michaelis-Arbuzov et Michaelis-Becker, pour la formation de liaisons P-C. Elle met en œuvre des composés carbonyles ou nitriles α - β insaturés et de phosphites secondaires $\text{HPO}(\text{OR})_2$ qui en présence d'une base donne l'addition 1,4 de type Michael (figure 5). Le plus souvent, cette réaction est effectuée en présence de tétraméthylguanidine (TMG).

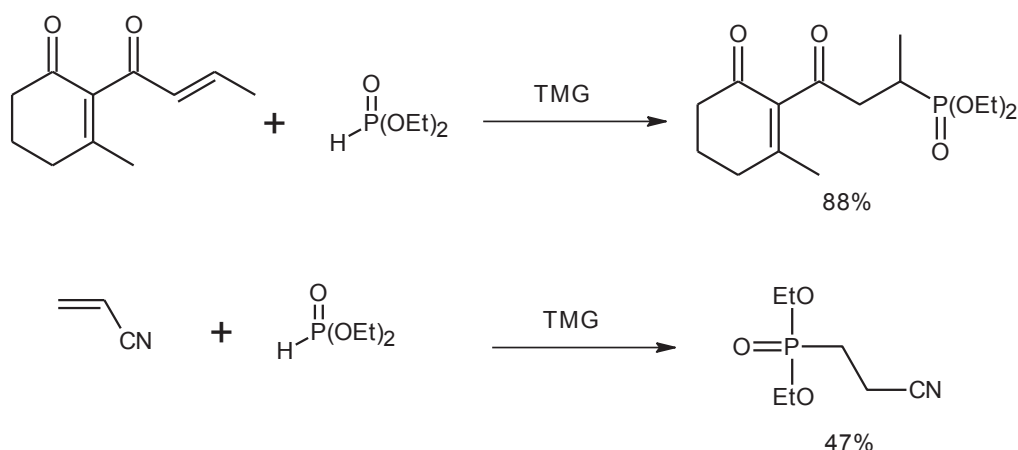


Figure 5 : exemples de l'addition Phospha-Michael ^[23,24]

D'autres méthodes existent pour l'introduction directe des acides ou esters phosphoniques, tels que l'hydrophosphonylation. ^[25-29] Cependant, ces méthodes catalytiques éloignées de nos travaux ne seront pas détaillées ici.

Comme nous l'avons vu précédemment, nous sommes intéressés plus particulièrement à la voie B. Deux méthodes principales à partir d'un motif phosphonate existent : la réaction d'aza-Michael et le couplage de Heck.

I.1.2. Voie B : Introduction indirecte des groupes phosphoniques :

Parmi les réactions de couplages sur des fonctions réactives liées aux motifs phosphonates, on trouve la réaction d'aza-Michael et le couplage de Heck permettant de former respectivement des liaisons C-N et C-C dans les phosphonates de diéthyle visés.

I.1.2.1. Réaction d'aza-Michael :

La réaction d'aza-Michael est une méthode attractive en raison de sa simplicité de mise en œuvre. Elle met en jeu une amine primaire ou secondaire et un dérivé ester phosphonique α, β -insaturé, tel les vinyles phosphonates. Le caractère nucléophile de l'amine permet de réaliser une « addition 1,4 » sur le vinylphosphonate, la double liaison C=C étant activée par le groupe phosphonate.

L'équation bilan de la réaction d'aza-Michael est la suivante :



Figure 6 : Equation bilan de l'addition d'une amine sur un dérivé phosphoné insaturé

Choix des amines et nucléophilie:

L'efficacité de cette réaction dépend de la nature des amines qui constituent encore une limitation sévère dans certains cas. Une large gamme d'amines primaires et secondaires a été utilisée dans des réactions en utilisant le vinylphosphonate de diéthyle en tant qu'agent de couplage dans l'addition d'aza-Michael. De façon à choisir au mieux les amines qui peuvent s'additionner sur le vinyl phosphonate d'éthyle, on se propose d'étudier la réactivité de celles-ci. De manière générale, on peut comparer le caractère basique ou nucléophile des amines primaires, secondaires et tertiaires. Dans le cas où R est un groupement alkyle, l'azote est enrichi en électrons grâce à l'effet inducteur donneur (+I) des groupes R. Suivant ce principe, les amines tertiaires devraient être les meilleurs nucléophiles, mais l'encombrement autour de l'atome d'azote est tel que l'azote devient moins nucléophile. Ainsi, les réactions nucléophiles, impliquant une amine comme nucléophile, sont plus rapide avec :

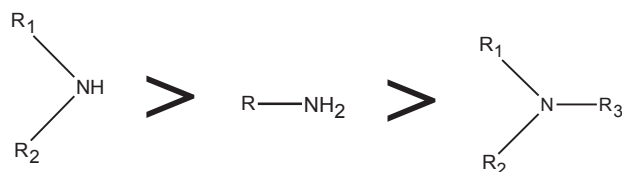


Figure 7 : Ordre décroissant de réactivité des amines

Les amines secondaires, plus nucléophiles que les amines primaires seraient d'après ce résultat plus apte à intervenir dans la réaction d'aza-Michael. Cependant, le caractère aromatique des groupements R qui concernent la réaction mise en œuvre dans notre cas complexifie la conclusion précédente. En effet, les noyaux aromatiques jouent le rôle de groupements électroattracteurs entraînant la délocalisation du doublet non liant de l'azote par effet mésomère –M. Celui-ci a pour conséquence d'abaisser la nucléophilie de l'amine mise en jeu.

Dans cette logique, l'addition de Michael semblerait dépendre de la valeur des pK_b des amines utilisées. D'après Märkl et Merkl, l'amine doit avoir un potentiel basique minimum $pK_b < 3$ pour être réactive.^[30]

Il a été montré que l'addition de Michael d'amines primaires sur le vinyl phosphonate d'éthyle est complète à 70°C au bout de 24h en présence d'éthanol.^[31] Dans ces conditions, l'addition de la benzylamine sur le vinyl phosphonate d'éthyle dans des proportions 1:1 conduit à la monoaddition.

Une autre publication traitant de l'utilisation d'eau en tant que promoteur de la réaction d'aza-Michael pour la synthèse de β -aminophosphonates décrit des résultats en opposition avec la conclusion susmentionnée.^[32] Il est vrai que les amines secondaires telles que la pipéridine ($pK_b=2.84$) ou la diméthylamine ($pK_b=2.8$) réagissent de manière exothermique avec le vinyl phosphonate d'éthyle en l'absence de solvant. Les amines primaires, moins réactives, réagissaient seulement en présence de catalyseurs basiques et nécessitent des températures élevées et des temps de réaction longs. Les amines aromatiques ne réagissent pas avec les vinylphosphonates même dans des conditions sévères de réaction. Par contre, il a été montré dans la même étude, que des amines aliphatiques primaires et secondaires s'additionnaient de manière efficace sur le vinyl phosphonate d'éthyle dans l'eau. Matveeva et al.^[32] décrivent notamment la réaction de la

benzylamine ($pK_b=4.67$) avec le vinyl phosphonate d'éthyle en présence d'eau, prouvant la possibilité de réaliser la réaction de Michael entre une amine primaire de $pK_b>3$ et un ester phosphoné.

Le caractère nucléophile et l'encombrement stérique de l'amine influence significativement la vitesse de réaction dans le sens suivant: $R_2NH > RNH_2 > ArCH_2NH_2$. Parmi les amines secondaires, les amines cycliques (telles que la morpholine et la pipéridine) semblent plus actives que leurs analogues acycliques. L'affirmation de Märkl et al. au sujet de la réactivité des amines est également contredite par Baumann et al. qui additionnent facilement la morpholine ($pK_b= 5.64$) sur le vinyl phosphonate d'éthyle. ^[33]

La difficulté de réaction entre les amines aromatiques et les esters phosphorés est probablement due à l'abaissement du caractère nucléophile de l'amine à cause de la délocalisation de son doublet non liant sur le cycle aromatique.

En présence d'eau, quand les réactifs de départ sont utilisés en ratio 1 :1, seul le monophosphonate est obtenu. Dans le cas où deux équivalents de $(EtO)_2P(O)CH=CH_2$ réagissent avec un équivalent d'amine, on observe la double phosphorylation des amines primaires.

De nombreuses publications mettent en évidence la réactivité des amines primaires ou secondaires dans des conditions de réaction particulières. Pour les deux types d'amines, et quel que soit le catalyseur utilisé, le groupement en α de la double liaison est électroattracteur de sorte à rendre cette dernière plus électrophile. Des amines de type $ArCH_2NH_2$ ou $(ArCH_2)_2NH$ sont tantôt associées à la cyclodextrine, ^[34] au DBU, ^[35] à Al_2O_3 ^[36] ou encore à l'eau ^[37] en tant que catalyseur. Dans une démarche en accord avec les principes de la chimie verte, nous nous orienterons en priorité vers une synthèse sans solvant ou dans l'eau. Notre recherche s'est limitée à la synthèse des β -aminophosphonates et non à celle des α -aminophosphonates pour des raisons d'encombrement/ flexibilité des « bras » aromatiques autour de la nanoparticule.

I.1.2.2. Réaction de Heck :

En raison des compétences acquises laboratoire sur la réaction de Heck, nous avons évalué la synthèse d'esters et acides phosphoniques ou carboxyliques par couplage de Heck.

D'une manière générale, la réaction de Heck^[38-40] est une réaction de couplage carbone-carbone pallado-catalysée entre une oléfine et un halogénure de vinyle, aryle ou hétéro-aryle simple ou substitué (réaction 2). Cette réaction comme celles de Suzuki,^[41,42] Sonogashira,^[43] ou Stille^[44] est devenue incontournable en chimie organique. Elle est généralement réalisée en présence d'une quantité stoechiométrique de base dans un solvant polaire. Parmi tous les couplages répertoriés dans la littérature, celui de Heck, permettant la synthèse d'oléfines substituées, est, avec le couplage de Suzuki, le plus étudié depuis une trentaine d'années. Ce succès peut s'expliquer par son applicabilité à une très large variété d'oléfines et de composés aromatiques d'une part, et par le développement de nouveaux catalyseurs (homogènes et hétérogènes) associés à la compréhension de la nature des espèces actives et des mécanismes catalytiques qui en résultent, d'autre part. De nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été développés. A l'état initial, le palladium peut être dans un état d'oxydation Pd(0) ou Pd(II), les espèces Pd(0) étant activées. Pour maintenir une bonne activité, le Pd est associé soit des ligands (phosphines, ...) soit immobilisé sur un support (C, MOx, zéolithes...).

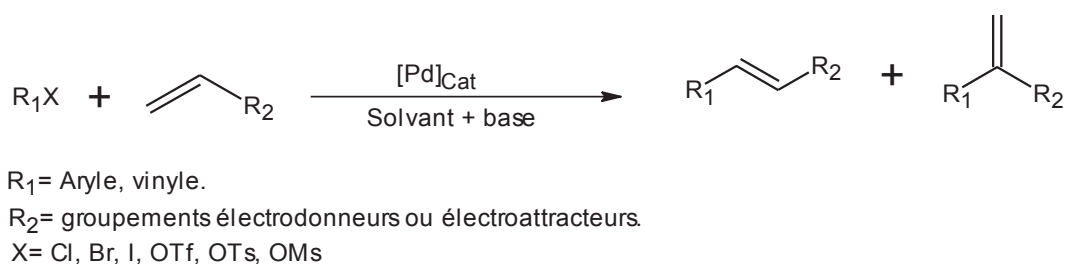


Figure 8 : Couplage de Heck

La plupart des solvants utilisés sont des solvants polaires (acétonitrile, diméthylformamide (DMF), N-méthylpyrrolidinone (NMP), diméthylacétamide (DMA)) qui permettent la solubilisation des espèces catalytiques actives et des sels. La base (amines tertiaires ou secondaires, sels alcalins comme les acétates, carbonates et phosphates (NaOAc, K₂CO₃, K₃PO₄...)) est utilisée en léger excès par rapport au substrat aromatique. Cette réaction de couplage est stéréosélective avec une préférence pour l'isomère trans. La réaction de Heck est utilisée industriellement pour la production du naproxène.

I.2. Hydrolyse des esters phosphoniques en acides :

Comme nous l'avons vu, la plupart des méthodes permettent d'accéder à des esters phosphoniques. Or, dans le cadre de nos travaux, nous avons besoin d'obtenir des acides phosphoniques, ce qui pourra se faire par hydrolyse. Il existe plusieurs méthodes afin d'hydrolyser les fonctions ester phosphonique. L'hydrolyse de la fonction ester en milieu acide ou basique nécessite des conditions drastiques de température. La lenteur de la réaction en milieu acide nécessite des températures supérieures à 100°C pour l'hydrolyse acide, ainsi qu'un hydracide le plus fort possible (HI > HBr > HCl).^[45] En milieu basique, les esters d'acides phosphoniques ne subissent que la mono-hydrolyse, le monoester étant très stable dans ces conditions.

Une méthode plus douce d'hydrolyse fait intervenir les halogénotriméthylsilanes : X-SiMe₃ (X=Cl-, Br- ou I-). La réaction présente deux étapes : (1) la formation de dérivés P-OSiR₃; (2) une méthanolyse.

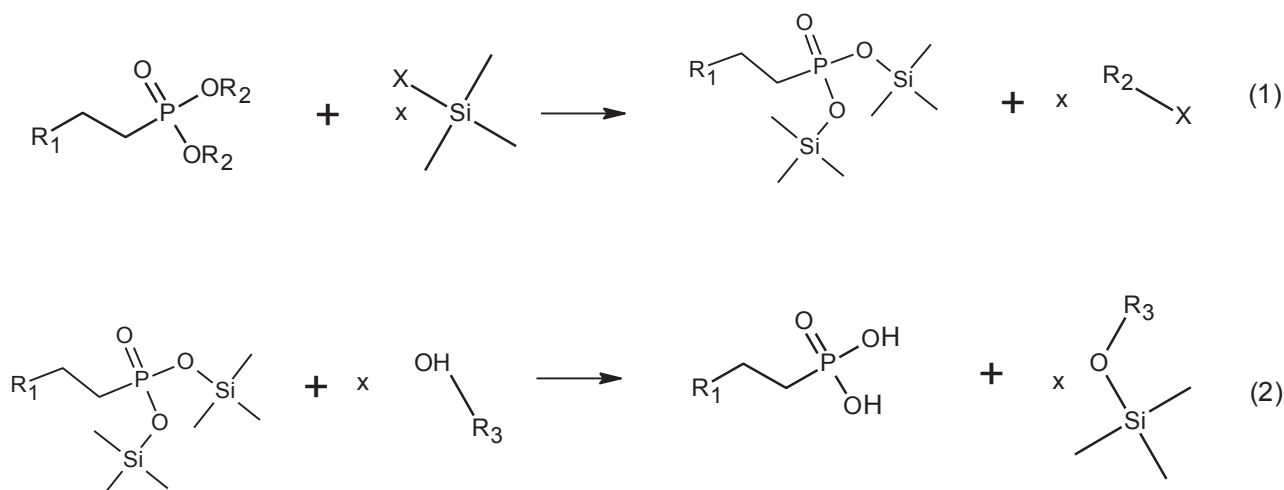


Figure 9 : Hydrolyse douce de l'ester phosphonique

(R₁ étant l'amine aromatique, R₂ un groupement éthyle et R₃ un groupement méthyle)

D'un point de vue réactivité, l'iodotriméthylsilane présente une grande efficacité et sélectivité à basse température (0-10°C).^[46] D'un point de vue économique, le chlorotriméthylsilane est nettement plus avantageux mais la lenteur de la réaction conduit à la nécessité d'y associer une source d'agent nucléophile tel que l'iodure de sodium. Substituer le chlorotriméthylsilane par le bromotriméthylsilane comme le préconisent McKenna et coll. paraît constituer le meilleur compromis prix/réactivité.^[47]

Selon ce mode opératoire suivi par Pelaprat et al.,^[45] l'hydrolyse de l'ester phosphonique est réalisée à 25°C sous azote dans le dichlorométhane anhydre en 3 heures. Une stoechiométrie en bromotriméthylsilane : diethyl vinyl phosphonate de 1 :1 conduit à l'hémi-acide. L'utilisation de deux équivalents silylés permet l'hydrolyse des deux fonctions esters. L'hydrolyse est complétée par une étape de méthanolyse par ajout d'un excès de méthanol, à température ambiante pendant 15 minutes.

II. Résultats et discussions :

II.1. Réaction de Heck :

II.1.1. Arylation du vinylphosphonate de diéthyle :

Les études ont été réalisées en présence de catalyseurs homogènes (Palladacycle, Pd(OAc)₂) en travaillant avec différents halogénures d'aryles pour l'arylation du vinylphosphonate de diéthyle.

Nous avons repris les conditions de Al-Maksoud^[48] et al. et Tarabay et al.^[49] (DMF, 110°C) en variant la nature des catalyseurs homogènes (Pd(OAc)₂, et palladacycle) et de la base (K₂CO₃, NEt₃). L'iodobenzène, le bromobenzène, le bromonaphtalène, le bromoanthracène et le bromopyrène sont utilisés comme substrats halogénés. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau (1):

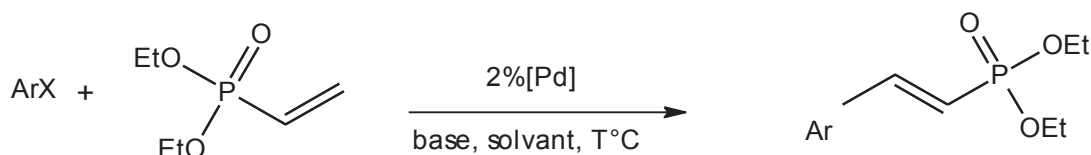
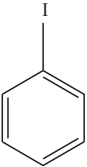
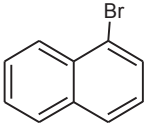
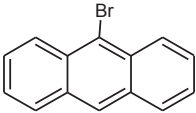
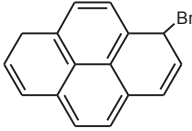


Figure 10 : Arylation du vinylphosphonate de diéthyle selon Heck

Tous les dérivés halogénés utilisés donnent des conversions et sélectivités élevées. Le cas de l'iodobenzène, les meilleurs résultats étaient obtenus en utilisant le Pd(OAc)₂ comme catalyseur en présence de EtN₃ comme base dans un mélange DMF/H₂O.

Pour les dérivés bromés, le palladacycle de Beller-Hermann, est révélé le plus actif et a été le seul étudié. Associé à K₂CO₃ comme base, il permet d'atteindre des conversions totales avec de très bonnes sélectivités. On note que la réactivité des dérivés aromatiques condensés augmente avec le taux de condensation : Phenyl < Naphtyl < Anthracyl < Pyryl. (Tableau (1))

Tableau 1 : Arylation du vinylphosphonate de diéthyle par des halogénures d'aryle selon les conditions de Heck

Ar-X	T (°C)	Catalyseur	Solvant	base	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Iodobenzène 	110	Palladacycle	DMF	K ₂ CO ₃	24	75	100
		Palladacycle	DMF	Et ₃ N	24	70	100
		Pd(OAc) ₂	DMF	K ₂ CO ₃	24	78	100
		Pd(OAc) ₂	DMF:H ₂ O	Et ₃ N	3	100	100
		Pd(OAc) ₂	DMF	Et ₃ N	24	80	100
Bromo Naphtalène 	110	Palladacycle	DMF	K ₂ CO ₃	20	100	76
Bromo Anthracène 	110	Palladacycle	DMF	K ₂ CO ₃	18	100	96
Bromo pyrène 	110	Palladacycle	DMF	K ₂ CO ₃	10	75	100
	140				6	100	100

Conditions réactionnelles: 1 mmol ArX, 1,2 mmol de vinylphosphonate de diéthyle, 1 mmol de la base (K₂CO₃ ou Et₃N), 6ml DMF ou 6ml DMF et 1 ml H₂O au cas où nous utilisons un mélange DMF:H₂O.

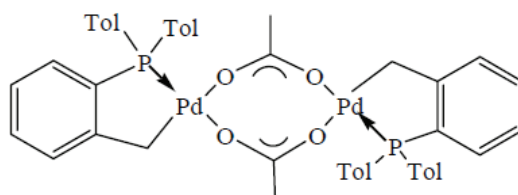
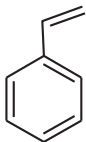
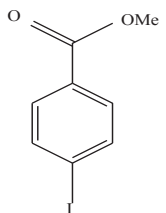
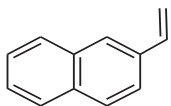
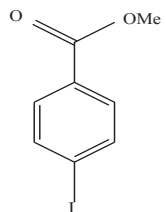


Figure 11 : Palladacycle d'Herrmann

II.1.2. Réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle :

En parallèle, nous avons évalué la synthèse d'esters carboxyliques. Cette réaction met en jeu une oléfine aromatique telle que le styrène ou le 2-vinylnaphtalène, et un dérivé halogéné porteur d'une fonction ester carboxylique tel que le 4-iodobenzoate de méthyle. L'étude est réalisée en reprenant les meilleures conditions obtenues pour l'iodobenzène ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$ 6 :1, tableau 1). Les résultats sont repertoriés dans le tableau 2:

Tableau 2 : réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle

Alcène	Ar-X	Catalyseur	Solvant	Base	Temps (h)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Styrène 	4-iodobenzoate de méthyle 	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$	Et_3N	3	100	85
2-vinyl naphthalène 	4-iodobenzoate de méthyle 	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$	Et_3N	3	100	76

Conditions réactionnelles: 0,75 mmol des deux alcènes, 0,5 mmol 4-iodobenzoate de méthyle, 1 mmol de Et_3N , 2mol % de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 6ml DMF et 1 ml H_2O , reflux.

Dans ces conditions, pour les deux oléfines utilisées, des conversions totale sont atteintes en 3h ; cependant avec des sélectivités plus faibles (quoique bonnes) que pour l'iodobenzène (i.e 75% versus 100%).

Malgré les bons résultats obtenus, en raison des difficultés de purification des produits cibles, conduisant à des rendements isolés relativement faibles, nous nous sommes orientés vers une voie alternative : la réaction d'aza-Michael sur le vinylphosphonate de diéthyle.

II.2. Synthèse des esters phosphoniques aromatiques $\text{ArNR}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ par la réaction d'Aza-Michael :

Pour la synthèse des motifs organiques, nous avons opté pour une réaction de Michael entre le vinyl phosphonate d'éthyle et une amine primaire ou secondaire portant un groupement aromatique en dehors des dérivés de l'aniline qui ne réagissent pas (voir tableau (6)).

II.2.1. Effet du solvant sur la cinétique de la réaction d'aza-Michael :

Dans une première étape du travail, nous avons évalué l'influence des divers solvants sur la réaction d'Aza-Michael entre la benzylamine et le vinyl phosphonate d'éthyle, une réaction qui a déjà été décrite dans la littérature et dont les auteurs ont décrit des conditions optimisées (dans l'eau, t.a., 24 h ou dans l'eau, 100 ° C, 45 min).^[32]

Bien que la réaction sans solvant soit possible, on note qu'elle nécessite des temps de réaction longs : 11 jours pour atteindre 96% de rendement (tableau 3, entrée 1). Une augmentation de la température permet de diminuer le temps réactionnel à 18h, cependant ceci est lié à une baisse de la sélectivité de la réaction (tableau 3, entrées 2 et 3). L'utilisation de solvant protique polaire permet d'améliorer les conditions des réactions (Tableau 3, entrées 6 et 8). Néanmoins l'ajout d'eau reste le plus efficace, puisque dans un mélange EtOH/H₂O (1 :1) on atteint 87% de rendement en 45 min (Tableau 3, entrée 7). Quoiqu'il en soit, aucune de ces conditions ne peut rivaliser avec l'utilisation de l'eau comme solvant qui permet d'atteindre une conversion totale avec un rendement de 94% en 45 min (Tableau3, entrée 5).

Tableau 3: Addition d'aza-Michael entre la benzylamine et le vinyl phosphonate d'éthyle dans différentes conditions de solvant et de température

Entrée	Solvant	T° (°C)	Temps de reaction	Rendement ^[a] (%)
1	Sans solvant	25	11 jours	96
2	Sans solvant	70	18h	56
3	Sans solvant	120	18h	86
4	Sans solvant	120	24h	86
5	H ₂ O	Reflux	45 min	94
6	EtOH	Reflux	45 min	62
7	H ₂ O/EtOH	Reflux	45 min	87
8	MeOH	Reflux	45min	66

Conditions réactionnelles : 8,4 mmol d'amine, 8,4 mmol de vinyl phosphonate d'éthyle, 2ml de solvant, T°C, Temps de réaction, les solvants utilisés sont anhydres.

^[a] Rendements isolés.

II.2.2. Réaction d'aza-Michael entre le vinyl phosphonate de diéthyle et différentes amines :

Ayant démontré l'intérêt de travailler en milieu aqueux (en accord avec la littérature)^[32,50,51,52], nous avons ensuite évalué l'addition d'aza-Michael de plusieurs amines primaires et secondaires, essentiellement celles portant un ou plusieurs groupes aromatiques, sur le vinyl phosphonate de diéthyl en présence de l'eau (figure 13). Les amines suivantes ont été choisies et évaluées pour cette étude : la benzylamine **1a**, la *N*-benzylméthylamine **1b**, la *N*-naphthyl méthylamine **1c**, la dibenzylamine **1d**, la 1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline **1e**, la phénethylamine **1f**, *N*-méthylethylènediamine **1g**, la diisopropylamine **1h** et la dipropylamine **1i**. (Tableau 4)

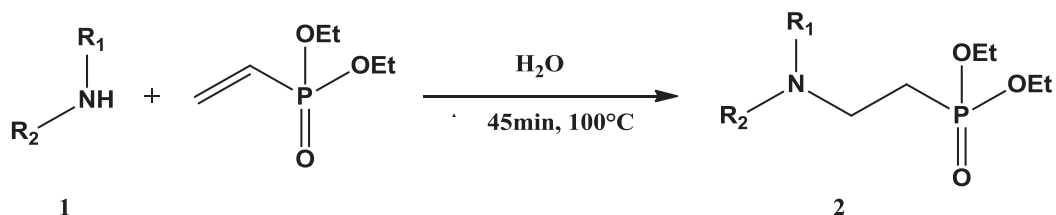


Figure 12 : Réaction de Michael entre une amine et le vinyl phosphonate d'éthyle

Tableau 4 : Réaction d'aza-Michael entre le vinyl phosphonate de diéthyle et différentes amines dans l'eau distillée selon la réaction de la figure 12.

Entrée	Amine		Produit	Temps de réaction	Rendement ^[a] (%)
1		1a	2a	45 min	94
2		1b	2b	45 min	100
3		1c	2c	45 min	75
4		1d	2d	45 min	35
5		1e	2e	45 min	100
6		1f	2f	45 min	97
7		1g	2g ₁ ^[b]	45 min	100
			2g ₂ ^[c]	45 min	100
8		1h	2h	5min	100
9		1i	2i	5min	100

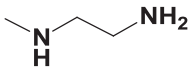
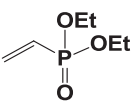
Conditions réactionnelles: 8,4mmol de l'amine, 8,4mmol du vinyl phosphonate de diéthyle, 2mL de l'eau distillée, reflux, 5-45min. ^[a]Rendements isolés. ^[b]Produit de la mono-addition; Rapport Amine/ vinyl phosphonate de diéthyle = 5:1. ^[c]Produit de la diaddition; Rapport Amine/ vinyl phosphonate de diéthyle = 1:5

Comme attendu, la réactivité des amines secondaires est supérieure à celle des amines primaires. En dehors de la dibenzylamine **1d**, qui donne de faibles sélectivités et rendements, probablement dûs à l'encombrement autour de l'atome d'azote, les amines évaluées ont présenté des résultats répétables et satisfaisants avec au moins un rendement de 75%.

Les réactions impliquant la *N*-benzylméthylamine **1b** (tableau 4, entrée 2) et la 1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline **1e** (tableau 4, entrée 5) sont très sélectives conduisant à des rendements quantitatifs. La réactivité de diisopropylamine **1h** (tableau 4, entrée 8) et dipropylamine **1i** (tableau 4, entrée 9) est particulièrement remarquable avec une conversion quantitative réalisée seulement en 5 minutes.

Tous les produits (**2a-2i**) ont été obtenus sous la forme d'une huile visqueuse et ont été caractérisés par GC, GC-MS, RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Dans tous les cas, la RMN du ^1H a montré la disparition des protons vinyliques ($\delta \sim 6$ ppm), au profit des pics relatifs aux protons aliphatiques CH_2P ($\delta \sim 2$ ppm) et CH_2N ($\delta \sim 2,8\text{ppm}$), faisant preuve de la réaction. La RMN du ^{31}P des produits synthétisés révèlent la présence d'un composé phosphoré dont le déplacement ($\delta \sim 30\text{ppm}$) est différent de celui du vinyl phosphonate d'éthyle ($\delta \sim 17\text{ppm}$) et qui est donc attribué à l'ester phosphonique.

Tableau 5 : Optimisation de la réaction entre la *N*-méthyléthylènediamine **1g et le vinyl phosphonate de diéthyle dans l'eau selon la réaction de la figure 12.**

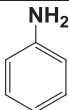
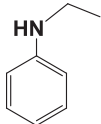
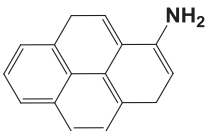
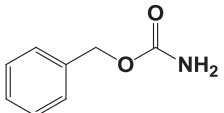
 (équivalent)	 (équivalent)	Sélectivité (%) ^[a]	
		Mono	Di
1	1	77	23
1	1,5	46	54
1	2	5	89
1	5	0	100
2	1	97	3
5	1	100	0

Conditions réactionnelles: 8,4mmol de l'amine, 8,4 mmol du vinyl phosphonate de diéthyle, 2mL de l'eau distillée, reflux, 45min. ^[a] Déterminé par GC ; le dodécane a été employé comme standard interne.

Le cas spécifique de la *N*-méthyléthylènediamine **1g** nécessite plus de détails. Tandis que la réactivité de l'éthylène-diamine a été décrite précédemment par Odinet et al. ^[32] indiquant que,

lorsque la diamine est utilisée dans un rapport de 1:1, seuls les adduits mono ont été formés tandis que la di-addition a été observée avec un rapport de vinylphosphonate de diéthyle/amine = 1:2. A notre connaissance, aucun exemple concernant la sélectivité de la réaction lors de l'utilisation d'une diamine dans laquelle une fonction amine primaire et secondaire sont présentes a été précédemment reporté. Afin de répondre à cette question nous avons ensuite engagé la *N*-méthyléthylènediamine **1g**. Comme il est indiqué dans le tableau 5, en utilisant un rapport de 1:1 entre l'amine **1g** et le vinylphosphonate de diméthyle, un mélange de composés mono-et di-addition a été obtenu, en faveur du mono-produit avec une sélectivité de 77%. L'augmentation de la quantité d'amine pour avoir un rapport de 2: 1 a permis d'améliorer la sélectivité pour le produit de mono-addition ; la meilleure sélectivité est obtenue en utilisant un rapport amine: vinylphosphonate = 5:1. La réaction de la *N*-méthyléthylènediamine **1g** avec le vinylphosphonate de diméthyle dans un rapport de 1: 5 produit sélectivement (100%) le produit de la di-addition attendu. Il est intéressant de noter que des quantités inférieures de vinylphosphonate permet d'obtenir sélectivement (89%), le produit de di-addition.

Tableau 6: Réaction d'aza-Michael entre le vinylphosphonate de diéthyle avec différentes amines aromatiques (1k, 1l, 1m), et le benzylcarbamate 1n dans l'eau ou dans le mélange eau/EtOH

Entrée	Amine		Solvant	Temps de réaction
1		1k	H ₂ O	45 min
2		1l	H ₂ O	45 min
				6h
			H ₂ O/EtOH	45 min
				6h
3		1m	H ₂ O	45 min
				6h
			H ₂ O/EtOH	45min
				6h
4		1n	H ₂ O/EtOH	45 min
				6h

Nous avons également évalué plusieurs amines aromatiques dérivées de l'aniline et des carbamates dans le but d'estimer les limitations de cette procédure. Ainsi, l'aniline **1k**, l'éthylaniline **1l**, l'aminopyrène **1m**, et le benzylcarbamate **1n** ont été engagés dans l'addition aza-Michael vis-à-

vis du vinylphosphonate de diéthyle (tableau 6). Dans un premier temps, toutes les réactions ont été effectuées dans l'eau. Aucun produit n'a été observé quel que soit le temps de réaction (45 min-6h). Dans ces conditions, ce résultat est en accord avec la littérature pour **1k**,^[32] mais cela était inattendu pour **1l** qui est censé être plus nucléophile. Nous avons ensuite envisagé que le manque de solubilité de **1l-1n** dans l'eau pourrait affecter leur réactivité, ce qui nous a poussé à évaluer leur réactivité dans un mélange H₂O/EtOH (1:1) où ces amines sont solubles. Malheureusement, mêmes dans ces conditions, aucun produit n'a été formé indiquant que la limitation de la procédure est étroitement liée au caractère nucléophile de l'amine engagée dans une telle réaction d'aza-Michael.

II.3 Hydrolyse des esters en acides phosphoniques aromatiques:

Comme on l'a décrit dans l'introduction, la synthèse des acides phosphoniques nécessite deux étapes :

- 1) La synthèse des esters phosphoniques ; 2) l'hydrolyse sélective pour obtenir les acides phosphoniques correspondants

Les esters phosphorés **2a**, **2b**, **2c**, **2e**, **2f**, **2g₁** et **2g₂** sont donc hydrolysés pour former les acides phosphoniques **4a-4g₁**. Ces acides sont analysés par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P et par IR.

Comme le montre la figure 13, cette procédure met en évidence des intermédiaires triméthylsilylés, qui ont été isolés pour la majorité des réactions. Une telle approche nous a permis d'optimiser les conditions de réaction.

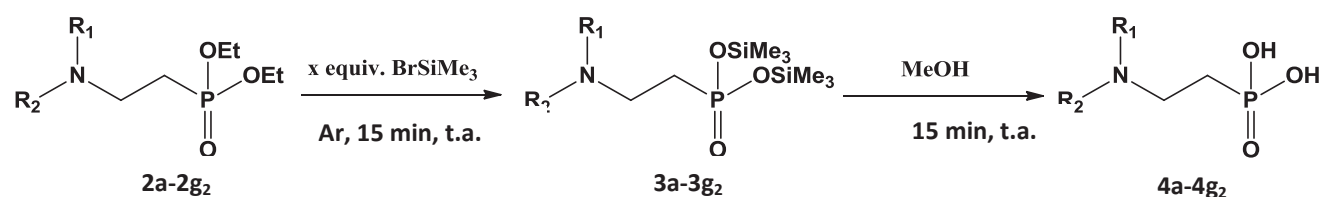


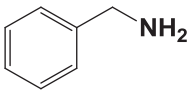
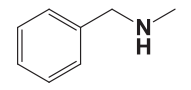
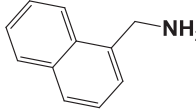
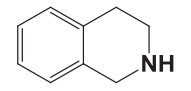
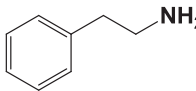
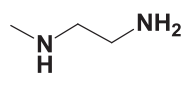
Figure 13 : synthèse des acides phosphoniques à partir des esters phosphoniques correspondants.

La synthèse des produits silylés intermédiaires est mise en évidence en RMN ¹H par la présence des pics relatifs aux protons des groupements CH₃ liés au silicium vers δ~0ppm. Le rapport entre ces derniers et les protons aromatiques (δ~7ppm) caractéristiques de l'amine utilisée donne une idée de la pureté du produit synthétisé (dans le cas des amines contenant des groupements aromatiques). En outre, la conversion des esters phosphoniques vers les dérivés silylés et acides

correspondants a été suivie par les déplacements chimiques en RMN ^{31}P à chaque étape de l'hydrolyse.

Les résultats présentés dans le tableau 6 indiquent que le ratio des esters phosphoniques/ bromotriméthyl-silane dépend de la nature du substrat. Ainsi, tandis que 4,8 équivalents de bromotriméthyl-silane étaient suffisants pour hydrolyser quantitativement les esters **2b** et **2e**, un plus large excès (soit 6,8 équiv.) a été utilisé pour les esters **2a** et **2c**. Ceci est probablement lié à la nature des derniers substrats qui présentent un proton relativement acide sur la fonction amine qui peut donc fournir dans les conditions réactionnelles le composé N-silylé correspondant, augmentant ainsi la consommation du bromotriméthyl-silane.

Tableau 7: Hydrolyse des esters β -aminophosphoniques de diéthyl selon la figure 13

Entrée	Amine	Equiv. BrSiMe_3	Produit	Rendement (%)
1		4,8 6,8	4a	67 100
2		4,8	4b	100
3		4,8 6,8	4c	52 100
4		4,8	4e	100
6		4,8	4f	100
7		4,8	4g₁	100

Une telle hypothèse a été confirmée par l'analyse du mélange réactionnel brut par ^1H RMN qui présente dans ce cas, plusieurs signaux dans la gamme de $\sim 0,5\text{-}1$ ppm qui sont attribués aux différents groupes N-et O-triméthylsilyles. Grâce à l'utilisation d'un grand excès de bromotriméthyl-silane, une telle hydrolyse partielle des esters phosphoniques peut être évitée.

Les analyses RMN des composés intermédiaires silylés donnent de données en conformité avec les structures proposées. En particulier, dans RMN ^1H , les déplacements chimiques à $\delta \sim -0,5 - 0,5$ ppm liés à l'apparition des 18 protons des groupes triméthylsilyles. La RMN du ^{31}P montre un déplacement à $\delta \sim 9-11$ ppm attribué au groupe phosphonique triméthylester, qui diffère de signal du réactif de départ ($\delta \sim 17$ ppm). En ce qui concerne les acides cibles **4a-g₁**, la RMN du ^{31}P présente un déplacement à $\delta \sim 19$ ppm attribué au groupe acide phosphonique. Pour ces composés, des analyses IR ont montré des bandes d'absorption caractéristiques importantes entre 2500 et 3000 cm^{-1} correspondant à $\nu\text{O-H}$. Par contre, l'ester **2g₂** produit par la double addition sur la *N*-méthyléthylènediamine **1g** n'a pas livré l'acide correspondant conduisant à la formation d'un composé dont les spectres de masse et les analyses RMN ne correspondent pas à la structure attendue.

III. Conclusions

Dans cette partie du projet, de nouveaux esters 2 - (arylamino) éthyl phosphoniques portant un fragment aromatique ont été synthétisés par l'intermédiaire d'une addition aza-Michael des amines correspondantes sur le vinylphosphonate de diéthyle. Une fois optimisée, la réaction a donné des rendements presque quantitatifs pour les composés attendus, sauf pour dibenzylamine qui a conduit à un faible rendement en raison de l'encombrement stérique. Ces composés ont ensuite été transformés quantitativement en acides phosphoniques correspondants par l'intermédiaire d'une hydrolyse en deux étapes.

Ces acides serviront ensuite, dans le chapitre 3, pour la préparation des alcoxydes hétéroleptiques à partir de l'alcoxyde de départ $\text{Ti}(\text{OR})_4$ pour obtenir après hydrolyse des nanoparticules de TiO_2 fonctionnalisés.

IV. Partie expérimentale :

IV.1. Synthèse des esters phosphoniques aromatiques :

IV.1.1. Via le couplage de Heck

Arylation du vinylphosphonate de diéthyle :

Mode opératoire général: 1 mmol de l'halogénure d'aryle ArX, 1,2 mmol de vinylphosphonate de diéthyle, 1 mmol de la base (K_2CO_3 ou Et_3N), 6ml DMF ou 6ml DMF et 1 ml H_2O au cas où nous utilisons un mélange DMF: H_2O sont mélangés à 110 et 140°C.

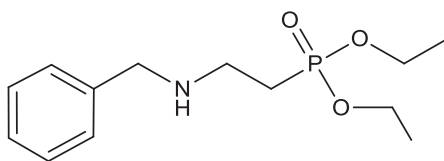
Réaction de Heck entre une oléfine aromatique et le 4-iodobenzoate de méthyle :

Mode opératoire général : 0,75 mmol des deux alcènes, 0,5 mmol 4-Méthylidobenzoate, 1 mmol Et_3N , 2mol % de $Pd(OAc)_2$, 6ml DMF et 1 ml H_2O sont mélangés sous reflux.

IV.1.2. Via l'addition d'aza-Michael

Mode opératoire général : 8,4 mmol de l'amine, 8,4 mmol du vinyl phosphonate d'éthyle et 2 ml de l'eau sont mélangés dans un ballon de 25 ml. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant 45 min. L'eau est ensuite éliminée par lyophilisation pour donner le composé souhaité analytiquement pur.

(2a) [2-(benzylamino)éthyl]phosphonate de diéthyle



$C_{13}H_{22}NO_3P$: 271,291 g.mol⁻¹

2a est obtenue sous forme d'une huile jaunâtre. 2,14g (94%).

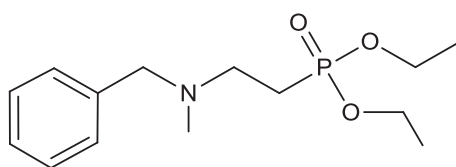
RMN ¹H (250 MHz ; CDCl₃): δ_{ppm} : 7,29-7,14 (m, 5H, C_6H_5); 4,02 (q, $J = 7,28Hz$, 4H, CH_2O); 3,73 (s, 2H, $C_6H_5CH_2$); 2,89 (t, $J = 7,42Hz$, 1H, CH_2NH); 2,83 (t, $J = 7,34Hz$, 1H, CH_2NH); 2,31 (s, 1H, NH); 1,99 (t, $J = 7,16Hz$, 1H, CH_2P); 1,91 (t, $J = 7,24Hz$, 1H, CH_2P); 1,23 (t, $J = 7,00Hz$, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 138,63 ($\text{Cq-C}_6\text{H}_5$); 128,40 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$); 128,10 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$); 127,08 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$); 61,53 (d, $J = 6,44\text{ Hz}$, CH_2O); 53,40 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$); 42,6 (d, $J = 3,4\text{ Hz}$, CH_2N); 26,24 (d, $J = 137,95\text{ Hz}$, CH_2P); 16,39 (d, $J = 6,00\text{ Hz}$, CH_3).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 30,35.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$: calc. 271.291 g.mol^{-1} ; **HR ESIMS:** $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z calculée : 272,1410 ; masse m/z exp.: 272,1409.

(2b) {2-[benzyl(méthyl)amino]éthyl}phosphonate de diéthyl



$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$: 285,317 g.mol^{-1}

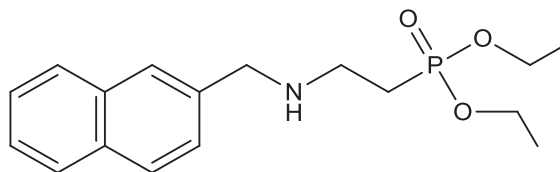
2b est obtenu sous forme d'une huile orange. 2,4g (100%).

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 7,31 – 7,08 (m, 5H, C_6H_5); 3,98 (q, $J = 7,34\text{ Hz}$, 4H, CH_2O); 3,42 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$); 2,72 – 2,57 (m, 2H, CH_2N); 2,12 (s, 3H, NCH_3); 2,03 – 1,80 (m, 2H, CH_2P); 1,19 (t, $J = 7,07\text{ Hz}$, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 138,28 ($\text{Cq-C}_6\text{H}_5$); 128,92 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$); 128,18 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$); 127,05 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$); 61,47 (CH_2N); 61,41 (d, $J = 6,7\text{ Hz}$, CH_2O); 50,30 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$); 41,34 (CH_3N); 23,6 (d, $J = 138,29\text{ Hz}$, CH_2P); 16,35 (d, $J = 6,02\text{ Hz}$, CH_3).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 30,48.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$: calc. 285,317 g.mol^{-1} ; **HR ESIMS:** $[\text{M}+\text{H}]^+$ m/z calculée : 286,1567 ; m/z exp.: 286,1572.

(2c) {2-[(naphthalèn-2-ylméthyl)amino]éthyl}phosphonate de diéthyl

C₁₇H₂₄NO₃P : 321,349 g.mol⁻¹

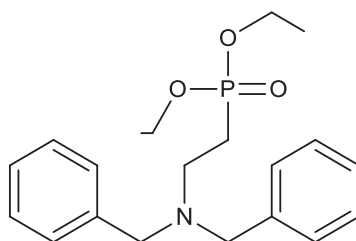
2c est obtenu sous forme d'une huile jaunâtre. 2,38g (88%).

¹H NMR (250 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 8,24 – 7,24 (m, 7H, C₁₀H₇) ; 4,24 (s, 2H, C₁₀H₇CH₂) ; 4,04 (q, J = 7,12Hz, 4H, CH₂O) ; 3,11 (s, 1H, NH) ; 3,05 (t, J = 7,27Hz, 1H, CH₂N) ; 2,99 (t, J = 7,43Hz, 1H, CH₂N) ; 2,09 (t, J = 7,32Hz, 1H, CH₂P) ; 2,02 (t, J = 7,37Hz, 1H, CH₂P) ; 1,25 (t, J = 7,03Hz, 6H, CH₃).

¹³C NMR (62,9 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 134,20 (Cq-C₁₀H₇) ; 133,82 (Cq-C₁₀H₇) ; 131,64 (Cq-C₁₀H₇) ; 128,72 (CH-C₁₀H₇) ; 128,06 (CH-C₁₀H₇) ; 126,37 (CH-C₁₀H₇) ; 126,32 (CH-C₁₀H₇) ; 125,71 (CH-C₁₀H₇) ; 125,38 (CH-C₁₀H₇) ; 123,51 (CH-C₁₀H₇) ; 61,7 (d, J = 6,44Hz, CH₂O) ; 50,73 (d, J = 6,9Hz, CH₂-C₁₀H₇) ; 42,99 (d, J = 3,2Hz, CH₂N) ; 25,97 (d, J = 139,43Hz, CH₂P) ; 16,33 (d, J = 6Hz, CH₃).

³¹P NMR (101 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 30,20.

C₁₇H₂₄NO₃P : calc. 321,349 g.mol⁻¹ ; **HR ESIMS:** Masse calculée pour le C₁₇H₂₄NO₃P [M+H]⁺ 322,1567; masse m/z exp. 322,1571.

(2d)

C₂₀H₂₈NO₃P: 361,413 g.mol⁻¹.

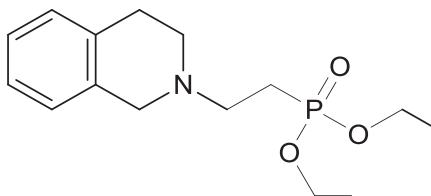
2d est obtenu sous la forme d'une huile orange. 1,06g (35%).

¹H NMR (250 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 7,52 – 7,13 (m, 10H, C₆H₅) ; 4,14 – 3,91 (m, 4H, CH₂O) ; 3,83 (s, 4H, C₆H₅CH₂) ; 2,80 (ddd, J = 10,8Hz ; 7,5 ; 5,4 Hz, 2H, CH₂N) ; 2,46 (d, J = 34,5Hz, 2H, CH₂P) ; 1,35 – 1,11 (m, 6H, CH₃).

³¹P NMR (101 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 31,03.

C₂₀H₂₈NO₃P: calc. 361,413 g.mol⁻¹. m/z (GC-MS) = 362 [MH⁺].

(2e) [2-(3,4-dihydroisoquinolin-2(1H)-yl)ethyl]phosphonate de diéthyle



C₁₅H₂₄NO₃P: 297,328 g.mol⁻¹

2e est obtenu sous la forme d'une huile jaune. 2,5g (100%).

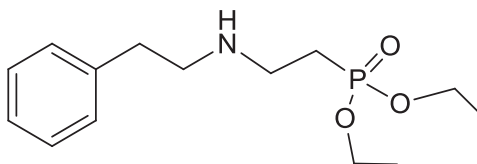
RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃): δ_{ppm}: 7,14 – 6,96 (m, 4H, C₆H₄) ; 4,07 (q, J = 7,11Hz, 4H, CH₂O) ; 3,63 (s, 2H, CH₂N) ; 2,97-2,69 (m, 6H, CH₂N et CH₂) ; 2,17 – 1,97 (m, 2H, CH₂P) ; 1,28 (t, J = 7,1 Hz, 6H, CH₃).

RMN ¹³C (62,9 MHz; CDCl₃): δ_{ppm}: 133,93 (Cq-C₆H₄) ; 133,82 (Cq-C₆H₄) ; 128,62 (CH-C₆H₄) ; 126,53 (CH-C₆H₄) ; 126,28 (CH-C₆H₄) ; 125,70 (CH-C₆H₄) ; 61,62 (d, J = 6,46Hz, CH₂O) ; 55,31 (CH₂N) ; 51,29 (CH₂N) ; 50,47 (CH₂N) ; 28,83 (CH₂) ; 23,98 (d, J = 139,13Hz, CH₂P) ; 16,43 (d, J = 6,10Hz, CH₃).

RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃): δ_{ppm}: 30,18.

C₁₅H₂₄NO₃P: calc. 297,328 g.mol⁻¹; **HR ESIMS** : [M+H]⁺m/z calculée 298,1567; masse m/z exp. 298,1572.

(2f) {2-[(2-phenylethyl)amino]ethyl}phosphonate de diéthyle



C₁₄H₂₄NO₃P : 285,317 g.mol⁻¹

2f est obtenu sous la forme d'une huile jaune. 2,48 g (100%).

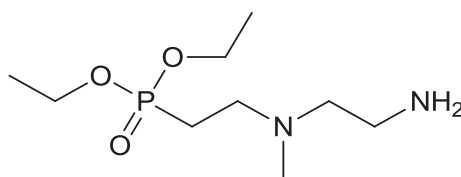
RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 7,25 – 7,05 (m, 5H, C_6H_5) ; 3,96 (t, $J = 7,09\text{Hz}$, 4H, CH_2O) ; 2,91-2,66 (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ et CH_2NH) ; 2,50 (s, NH) ; 1,90 (t, $J = 7,35\text{Hz}$, 1H, CH_2P) ; 1,83 (t, $J = 7,43\text{Hz}$, 1H, CH_2P) ; 1,19 (t, $J = 7,24\text{Hz}$, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 139,65 ($\text{Cq-C}_6\text{H}_5$), 128,57 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 128,37 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 126,10 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 61,46 (d, $J = 6,46\text{Hz}$, CH_2O) ; 50,67 ($\text{CH}_2\text{-NH}$) ; 43,11 (d, $J = 3,25\text{Hz}$, CH_2N) ; 36,09 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) ; 26,27 (d, $J = 139,32\text{Hz}$, CH_2P) ; 16,33 (d, $J = 5,97\text{Hz}$, CH_3).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 30,15.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$: calc. 285,317 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **HR ESIMS:** Masse calculée pour le $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 286,3231 ; masse m/z exp. : 286,3235.

(2g₁) {2-[(2-aminoéthyl)(méthyl)amino]éthyl}phosphonate de diéthyle



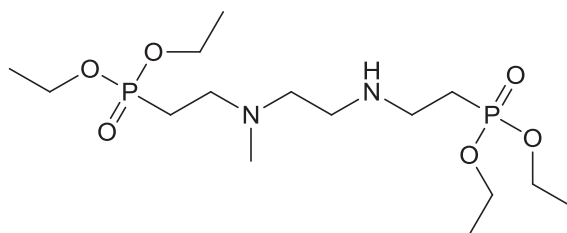
2g₁ est obtenu sous la forme d'une huile incolore. (100%)

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 4.17-3.97 (m, 4H, CH_2O), 3.02 (s, 2H, NH_2), 2.84 – 2.74 (m, 2H, CH_2NH_2), 2.73–2.59 (m, 2H, CH_2NCH_3), 2.44 (t, $J = 5.98\text{Hz}$, 2H, CH_2NCH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3N), 2.00-1.86 (m, 2H, CH_2P), 1.30 (t, $J = 7.13\text{ Hz}$, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; CDCl_3): δ : 61.58 (d, $J = 6.48\text{Hz}$, CH_2O), 58.65 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 50.58 (d, $J = 2\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 41.54 (CH_3N), 38.91 (CH_2NH_2), 23.64 (d, $J = 139.12\text{Hz}$, CH_2P), 16.42 (d, $J = 6.02\text{Hz}$, CH_3).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 30,15.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$: calc. 238,26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; **HR ESIMS:** Masse calculée pour le $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 239,1519; masse m/z exp. : 239,1516.

(2g₂)

2g₂ est obtenu sous la forme d'une huile incolore. (100%).

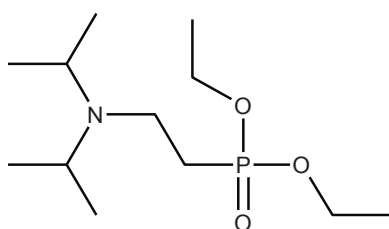
RMN ¹H (250 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 4.05-3.85 (m, 8H, $\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 3.00 (s, 1H, $\underline{\text{NH}}$), 2.85–2.7 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{NH}}$), 2.62–2.48 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{NH}}$ and $\underline{\text{CH}_2\text{NCH}_3}$), 2.45–2.32 (m, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{NCH}_3}$), 2.08 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3\text{N}}$), 1.98-1.68 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{P}}$), 1.18 (t, $J = 7.11$ Hz, 12H, $\underline{\text{CH}_3}$).

RMN ¹³C (62,9 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 61.42 (d, $J = 6.45$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 61.37 (d, $J = 6.46$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 55.9 ($\underline{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2}$), 50.42 (d, $J = 1.45$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2}$), 46.45 ($\underline{\text{CH}_2\text{NHCH}_2}$), 43.19 (d, $J = 2.71$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{NHCH}_2}$), 41.37 ($\underline{\text{CH}_3\text{N}}$), 26.14 (d, $J = 139.07$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{P}}$), 23.31 (d, $J = 138.36$ Hz, $\underline{\text{CH}_2\text{P}}$), 16.27 (d, $J = 5.90$ Hz, $\underline{\text{CH}_3}$).

RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 30,84

C₁₅H₃₆N₂O₆P₂: calc. 402,21 g.mol⁻¹; **HR ESIMS:** Masse calculée pour le C₉H₂₃N₂O₃P [M+H]⁺ 403,2121; masse m/z exp. : 403,2120.

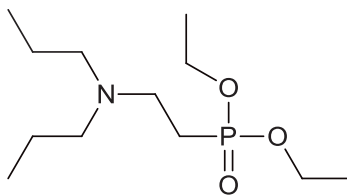
(2h) [2-(dipropan-2-ylamino)éthyl]phosphonate de diéthyle



C₁₂H₂₈NO₃P: 265,32 g.mol⁻¹

2h est obtenu sous forme d'une huile incolore (100%)

CAS number: 500882-07-05

(2i) [2-(dipropylamino)éthyl]phosphonate de diéthyle

C₁₂H₂₈NO₃P: 265,32 g.mol⁻¹

2i est obtenu sous la forme d'une huile jaune. (100%)

RMN ¹H (400 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 4,08-3,95 (m, 4H, CH₂O) ; 2,75-2,66 (m, 2H, (CH₂)₂NCH₂) ; 2,31-2,25 (m, 4H, CH₂N(CH₂)CH₂) ; 1,88-1,76 (m, 2H, CH₂P) ; 1,43-1,31 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃) ; 1,251 (t, J = 7,15Hz, 6H, OCH₂CH₃) ; 0,802 (t, J = 7,44Hz, 6H, CH₂CH₃)

RMN ¹³C (100 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 61,63 (d, J = 6,28Hz, CH₂O) ; 55,68 (CH₂NCH₂) ; 46,93 ((CH₂)₂NCH₂) ; 22,90 (d, J = 137,00Hz, CH₂P) ; 20,54 (CH₂CH₂CH₃) ; 16,63 (d, J = 6,33Hz, OCH₂CH₃) ; 12,05 (d, J = 6,33Hz, CH₂CH₂CH₃).

RMN ³¹P (160 MHz; CDCl₃): δ_{ppm} : 32,40.

C₁₂H₂₈NO₃P: calc. 265,32 g.mol⁻¹ ; **GC-MS:** exp. m/z [M⁺] 265.20 (7.5%) ; [M-C₂H₅]= 236.15 (100%) ; [M-PO(OC₂H₅)₂]= 114.15 (70%) ; [N(C₃H₇)₂]= 100.15 (65%).

IV.2. Synthèse des acides phosphoniques aromatiques :

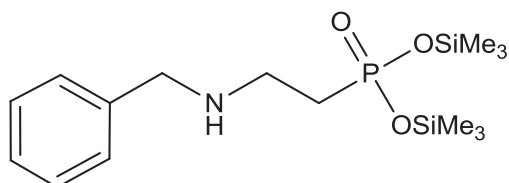
L'hydrolyse des esters phosphoniques en acides se fait en deux étapes :

- Etape 1 : Réaction avec le bromure de triméthylsilane pour donner l'ester silylé.
- Etape 2 : L'hydrolyse en présence d'un excès de méthanol.

IV.2.1. Synthèse des Intermédiaire silylés:

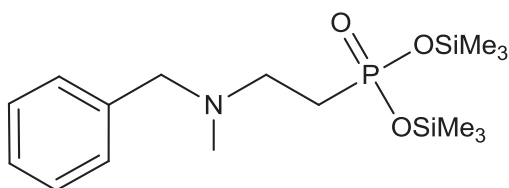
Mode opératoire : Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un bullage d'argon et d'une ampoule à brome, on introduit 8,4 mmol de l'ester correspondant que l'on dégaze durant 5 minutes à l'argon. On ajoute goutte à goutte 2,64ml de bromotriméthylsilane (0,02 mol). On agite le mélange à

température ambiante et sous argon durant 3 heures. Le solvant est ensuite évaporé sous vide, et le produit obtenu est caractérisé en RMN liquide.

(3a)

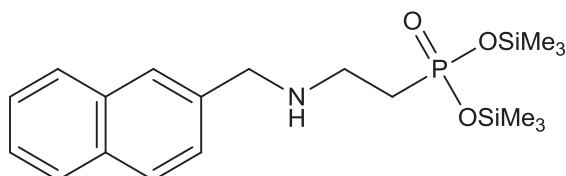
RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 7,42 – 6,84 (m, 5H); 3,93 – 3,58 (m, 2H); 3,17 (q, $J = 7,22$ Hz, 2H); 2,97 – 2,55 (m, 2H); 0,13 – -0,34 (m, 18H).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 21,43.

(3b)

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 7,10-7,58 (m, 5H); 3,14 (dt, $J = 7,3; 5,4$ Hz; 2H); 2,45 (s, 2H); 2,02 (s, 3H); 1,74 (s, 2H); -0,11 (d, $J = 52,9$ Hz, 18H).

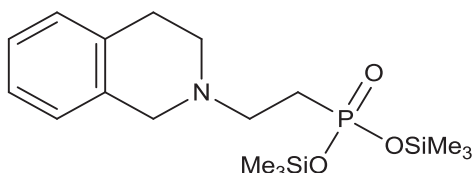
RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 11,32.

(3c)

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3) : δ_{ppm} : 8,22 (s, 1H); 8,00 – 7,61 (m, 2H); 7,61 – 7,18 (m, 4H); 4,46 – 4,22 (m, 2H); 3,12 – 2,80 (m, 2H); 2,28 – 1,95 (m, 2H); 0,34 – -0,35 (m, 18H).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 9,11.

(3e)



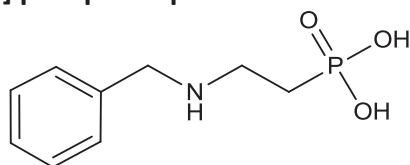
RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 7, 10 (m, 4H); 4, 10 (m, 2H); 3, 03 (d, 6H); 2, 11 (m, 2H); 0, 38 – -0, 11 (m, 18H).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3): δ_{ppm} : 11, 50.

IV.2.2. Synthèse des acides phosphoniques :

Mode opératoire : Dans une deuxième étape, on ajoute à l'intermédiaire silylé 10 ml de méthanol (excès de méthanol) à température ambiante et sous bullage d'azote durant 15 minutes pour obtenir un l'acide après évaporation du solvant.

(4a) Acide [2-(benzylamino) éthyl] phosphonique



$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{P}$: 215,29 g.mol $^{-1}$

4a est obtenu sous forme d'un solide blanc. 1,81 g (100%)

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3600-3300m ($\nu\text{N-H}$); 2960-2850s ($\nu\text{C-H}$); 2700-2560m ($\nu\text{O-H}$); 1600m ($\nu\text{C=C}$); 1470-1430m ($\delta\text{C-H}$); 1240-1180s ($\nu\text{P=O}$); 1167-1006m ($\nu\text{P-O}$, P-C); 720w ($\nu\text{C-H}$), 710-685s (Cycle aromatique monosubstitué).

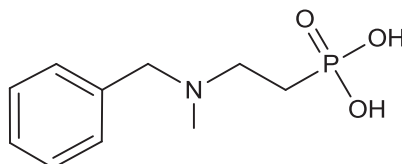
RMN ^1H (250 MHz, MeOD): δ_{ppm} : 7, 46 – 7,15 (m, 5H), 4,14 (s, 2H), 3,19 (dt, $J = 16,8$, 5.3 Hz, 2H), 2,04 – 1,80 (m, 2H).

RMN ^{13}C (62,9 MHz, MeOD): δ_{ppm} : 130,66 (s, 1Cq); 129,38 (s, 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 128,97 (s, 1 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 128,56 (s, 2 $\underline{\text{C}}\text{H}$); 50,38 (s, 1C); 41,92 (s, 1C); 23,91 (d, $J = 138,35\text{Hz}$, 1C).

RMN ^{31}P (101 MHz, MeOD): δ_{ppm} : 19,91.

Analyses élémentaires: calc.: C: 50,23; H: 6,56; N: 6,51; O: 22,31; P: 14,39 – exp.: C: 50,53; H: 6,58; N: 6,48; P: 14,34.

(4b) Acide {2-[benzyl(méthyl)amino]éthyl} phosphonique



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$: 229,21 g.mol $^{-1}$

4b est obtenu sous forme d'un liquide visqueux transparent . 1,92 g (100%)

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3002-2823s ($\nu\text{C-H}$); 2749-2625m ($\nu\text{O-H}$); 1652m ($\nu\text{C=C}$); 1489-1436m ($\delta\text{C-H}$); 1262-1138s ($\nu\text{P=O}$); 1138-999m ($\nu\text{P-O}$, P-C); 740w ($\nu\text{C-H}$); 727-688s (cycle aromatique monosubstitué).

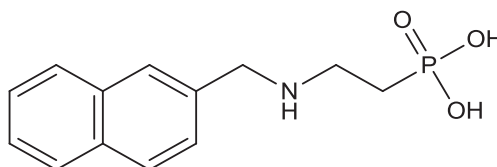
RMN ^1H (250 MHz ; D_2O): δ_{ppm} : 7,53 – 7,26 (m, 5H, C_6H_5) ; 4,35 (dd, $J = 14,7, 8,2$ Hz, 1H, CH_2N) ; 4,21 – 4,02 (m, 1H, CH_2N) ; 3,48 – 3,06 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) ; 2,68 (d, $J = 5,7$ Hz, 2H, CH_2P).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; D_2O): δ_{ppm} : 130,41 ($\text{Cq-C}_6\text{H}_5$) ; 129,42 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$) ; 129,39 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$) ; 128,73 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$) ; 58,65 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) ; 51,87 (CH_2N) ; 37,78 (CH_3N) ; 23,00 (d, $J = 130,46\text{Hz}$, CH_2P).

RMN ^{31}P (101 MHz; D_2O): δ_{ppm} : 18,00.

Analyses élémentaires: calc.: C: 52,40; H: 7,04; N: 6,11; O: 20,94; P: 13,51 – exp.: C: 52,34; H: 7,00; N: 6,07; P: 13,48.

(4c) Acide {2-[(naphthalèn-2-ylméthyl)amino] éthyl} phosphonique



$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$: 265,35g.mol $^{-1}$

4c est obtenu sous forme d'un solide orange. (100%)

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3630-3250m ($\nu\text{N-H}$); 2960-2850s ($\nu\text{C-H}$); 2700-2560m ($\nu\text{O-H}$); 1574m ($\nu\text{C=C}$); 1479-1450m ($\delta\text{C-H}$); 1123-1003m ($\nu\text{P-O}$, P-C); 1239-1179s ($\nu\text{P=O}$); 766s (naphtalène); 795m (cycle aromatique monosubstitué).

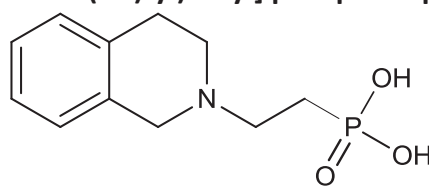
RMN ^1H (250 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 8,21 (s, 1H, C_{10}H_7); 8,05 (dd, $J = 28,7, 20,9$ Hz, 2H, C_{10}H_7); 7,73 – 7,47 (m, 4H, C_{10}H_7); 4,76 (d, $J = 3,4$ Hz, 2H, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$); 2,12 (ddd, $J = 36,1, 22,1, 14,2$ Hz, 2H, CH_2N); 1,29 (ddd, $J = 28,4, 17,8, 10,7$ Hz, 2H, CH_2P).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 135,43 ($\text{Cq-C}_{10}\text{H}_7$); 132,61 ($\text{Cq-C}_{10}\text{H}_7$); 131,70 ($\text{Cq-C}_{10}\text{H}_7$); 130,49 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 130,14 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 128,58 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 128,32 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 127,67 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 126,55 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 123,96 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$); 49,92 ($\text{CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$); 44,19 (CH_2N); 25,53 (d, $J = 139,10$ Hz, CH_2P).

RMN ^{31}P (101 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 20,52.

Analyses élémentaires: Calc.: C: 58,87; H: 6,08; N: 5,28; O: 18,10; P: 11,68 – exp.: C: 58,83; H: 6,02; N: 5,24; P: 11,63.

(4e) Acide [2-(3,4-dihydroisoquinolin-2(1H)-yl)éthyl] phosphonique



$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$: 245,25 g.mol $^{-1}$

4e est obtenu sous forme d'un solide orange. 2,02g (100%)

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3033-2854s ($\nu\text{C-H}$); 2784-2519m ($\nu\text{O-H}$); 1650m ($\nu\text{C=C}$); 1469-1401m ($\delta\text{C H}$), 1229-1181s ($\nu\text{P=O}$), 1180-1090m ($\nu\text{P-O}$, P-C); 765-724w (cycle aromatique poly substitué).

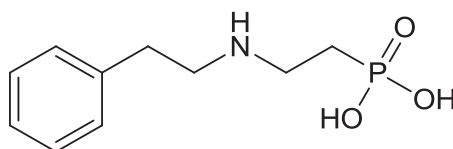
RMN ^1H (250 MHz; MeOD) : δ_{ppm} : 7,11-7,38 (m, 4H, C_6H_4); 4,38 (s, 2H, CH_2N); 3,82 (t, $J = 16,6$ Hz, 1H, $\text{CH}^a\text{H}^b\text{N}$); 3,64 – 3,30 (m, 3H, $\text{CH}^a\text{H}^b\text{N}$ and CH_2); 2,00 (ddd, $J = 22,3, 15,0, 7,2$ Hz, 2H, CH_2P).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 132,04 ($\text{Cq-C}_6\text{H}_4$); 129,90 ($\text{Cq-C}_6\text{H}_4$); 129,52 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$); 128,84 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$); 128,31 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$); 127,88 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$); 54,08 (CH_2N); 52,82 (CH_2N); 51,01 (CH_2N); 26,53 (CH_2); 24,18 (d, $J = 136,94$ Hz, CH_2P).

RMN ^{31}P (101 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 11, 39.

Analyses élémentaires: Calc.: C: 54,77; H: 6,69; N: 5,81; O: 19,90; P: 12,84 – exp.: C: 54,73; H: 6,65; N: 5,78; P: 12,81.

(4f) Acide {2-[(2-phényléthyl)amino]éthyl} phosphonique



C₁₀H₁₆NO₃P: 229,21g.mol⁻¹

4f est obtenu sous forme d'une huile jaune. (100%)

FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3600-3280m (νN-H); 2902-2850s (νC-H); 2700-2560m (νO-H); 1644m (νC=C); 1482-1440m (δC-H), 1248-1180s (νP=O), 1167-1012m(νP-O, P-C); 765w (νC-H), 710-685s (cycle benzène monosubstitué).

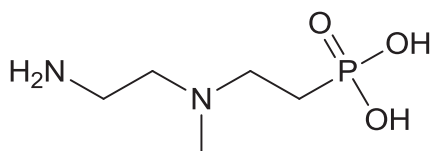
RMN ¹H (250 MHz; MeOD) : δ_{ppm}: 7,36 – 7,12 (m, 5H, C₆H₅); 2,95-2,85 (m, 6H, C₆H₅CH₂ and CH₂NH); 2,56 (s, N-H); 1,85 – 1,62 (m, 2H, CH₂P).

RMN ¹³C (62,9 MHz; MeOD): δ_{ppm}: 137,57 (Cq-C₆H₅); 130,03 (CH-C₆H₅); 129,80 (CH-C₆H₅); 128,35 (CH-C₆H₅); 50,03 (CH₂-NH); 44,19 (d, J = 3,27Hz, CH₂N); 33,43(CH₂-C₆H₅); 25,62 (d, J = 139,37Hz, CH₂P).

RMN ³¹P (101 MHz; MeOD): δ_{ppm}: 21,58.

Analyses élémentaires: C: 52,40; H: 7,04; N: 6,11; O: 20,94; P: 13,51 – exp.: C: 52,39; H: 7,08; N: 6,13; P: 13,49.

(4g₁) Acide {2-[(2-aminoéthyl)(méthyl)amino]éthyl} phosphonique



C₅H₁₅N₂O₃P : 182,15 g.mol⁻¹

4g₁ est obtenu sous forme d'une huile jaune. (100%)

FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3600-3280m ($\nu\text{N-H}$); 3035-2852s ($\nu\text{C-H}$); 2710-2583m ($\nu\text{O-H}$); 1620-1556m(δNH_2); 1482-1440m ($\delta\text{C-H}$), 1246-1176s ($\nu\text{P=O}$), 1175-998m($\nu\text{P-O}$, P-C); 743w ($\nu\text{C-H}$).

RMN ^1H (250 MHz; MeOD) : δ_{ppm} : 2,98 (s, 2H, NH_2); 2,88–2,65 (m, 2H, CH_2NH_2); 2,69–2,58 (m, 2H, CH_2NCH_3); 2,55–2,41 (m, 2H, CH_2NCH_3); 2,12 (s, 3H, CH_3N); 1,98-1,79 (m, 2H, CH_2P).

RMN ^{13}C (62,9 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 58,05 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 51,58 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$); 42,03(CH_3N); 38,93 (CH_2NH_2); 21,18 (d, $J = 138,91\text{Hz}$, CH_2P).

RMN ^{31}P (101 MHz; MeOD): δ_{ppm} : 21,32.

Analyses élémentaires: Calc.: C: 32,97; H: 8,30; N: 15,38; O: 26,35; P: 17,00 – exp.: C: 32,95; H: 8,29; N: 15,40; P: 17,05.

V. Références:

- [1] Demmer, C. S.; Krogsgaard-Larsen, N.; Bunch, L. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7981.
- [2] Michaelis, A. K. R. *Chem. Ber.* **1898**, 31, 1048.
- [3] Arbuzov, A. E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, 38, 687.
- [4] Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 415.
- [5] Rajeshwaran, G. G.; Nandakumar, M.; Sureshbabu, R.; Mohanakrishnan, A. K. *Org. Lett.* **2011**, 13, 1270.
- [6] Andre, V.; Lahrache, H.; Robin, S.; Rousseau, G. *Tetrahedron* **2007**, 63, 10059.
- [7] Cohen, R. J.; Fox, D. L.; Eubank, J. F.; Salvatore, R. N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8617.
- [8] Hasnik, Z.; Pohl, R.; Hocek, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 2464.
- [9] Snyder, S. A.; Breazzano, S. P.; Ross, A. G.; Lin, Y. Q.; Zografos, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1753.
- [10] Iorga, B.; Eymery, F.; Carmichael, D.; Savignac, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3103.
- [11] Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3595.
- [12] Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Synthesis* **1981**, 56.
- [13] Hirao, T.; Masunaga, T.; Yamada, N.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 909.
- [14] Belabassi, Y.; Alzghari, S.; Montchamp, J. L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3171.
- [15] Gelman, D.; Jiang, L.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2315.
- [16] Huang, C.; Tang, X.; Fu, H. A.; Jiang, Y. Y.; Zhao, Y. F. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5020.
- [17] Rao, H. H.; Jin, Y.; Fu, H.; Jiang, Y. Y.; Zhao, Y. F. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3636.
- [18] Ogawa, T.; Usuki, N.; Ono, N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, 2953.
- [19] Balthazor, T. M.; Grabiak, R. C. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5425.
- [20] Kong, D. Y.; Clearfield, A.; Zon, J. *Cryst. Growth Design* **2005**, 5, 1767.
- [21] Lu, X. Y.; Zhu, J. Y.; Huang, J. L.; Tao, X. C. *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 235.
- [22] Markl, G.; Gschwendner, K.; Rotzer, I.; Kreitmeier, P. *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 825.
- [23] Enders, D.; Saint-Dizier, A.; Lannou, M. I.; Lenzen, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 29.
- [24] Stockland, R. A.; Taylor, R. I.; Thompson, L. E.; Patel, P. B. *Org. Lett.* **2005**, 7, 851.
- [25] Han, L. B.; Mirzaei, F.; Zhao, C. Q.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5407.
- [26] Han, L. B.; Tanaka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1571.
- [27] Zhao, C. Q.; Han, L. B.; Goto, M.; Tanaka, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1929.

- [28] Zhao, C. Q.; Han, L. B.; Tanaka, M. *Organometallics* **2000**, 19, 4196.
- [29] Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079.
- [30] Märkl, G.; Merkl, B. *Tetrahedron. Lett.*, **1981**, 22, 4459-62
- [31] Schmider, M.; Müh, E.; Klee, J. E.; Mülhaupt, R.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 9548-9555
- [32] Matveeva, E. V.; Petrovskii, P. V.; Odinets, I. L.; *Tetrahedron Letters*, **2008**, 49, 6129-6133
- [33] Baumann, T.; Stamm, H.; *Chem Zeit.*, **1983**, 107, 307-3
- [34] Surendra, K.; Srilakshmi Krishnaveni, N.; Sridhar, R.; Rama Rao, K. *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47, 2125-2127
- [35] Chang-Eun, Y.; Mi Jeong, K.; B. Moon, K. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 904-909
- [36] Xin Ai, X.; Jin-ming, L.; Ze-mei, Ge; Tie-ming, C.; Run-tao, L. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 5373-5377
- [37] Brindaban C., Ranu; Subhash, B. *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 141-143
- [38] Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320-2322.
- [39] Heck, R. F. *Accounts of Chemical Research* **1979**, 12, 146-151.
- [40] Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6896-6901.
- [41] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [42] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 3437-3440.
- [43] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467-4470.
- [44] Stille, J. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508-524.
- [45] Pelaprat, N.; Rigal, G.; Boutevin, B., *Eur. Pol. J.*, **1996**, Vol. 32, No. 10, 1189-1197
- [46] Mosquet M., *Thèse, Université Claude Bernard-Lyon 1*, **1994**, 70-73
- [47] McKenna, C. E. *Tetrahedron Letters*, **1977**, 2, 155-158
- [48] Al-Maksoud, W.; Mesnager, J.; Jaber, F.; Pinel, C.; Djakovitch, L. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3222-3231.
- [49] Tarabay, J.; Al-Maksoud, W.; Jaber, F.; Pinel, C.; Prakash, S.; Djakovitch, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 388, 124-133.
- [50] Brindaban, C. R.; Subhash, B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 141-143.
- [51] Odinets, I. L.; Matveeva, E. V. *Curr. Org. Chem.* **2010**, 14, 1171-1184.
- [52] Odinets, I. L.; Matveeva, E. V. *Russ. Chem. Rev.* **2012**, 81, 221-238.

Chapitre III:

*Synthèse de précurseurs hétéroleptiques
et de nanomatériaux hybrides à base de
titane et de zirconium*

Chapitre III: Synthèse de précurseurs hétéroleptiques et de nanomatériaux hybrides à base de titane et de zirconium

I. Introduction :	95
II. Résultats et discussions :	96
II.1. Synthèses et caractérisations des nanoparticules hybrides d'oxyde de titane	96
II.1.1. Synthèse de nanomatériaux hybrides $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$:	96
II.1.1.1 Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_5)]_m$ à partir de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et de l'acide vinylphosphonique :	96
II.1.1.2. Synthèse et caractérisations des nanoparticules hybrides $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$:	97
II.1.2. Synthèse du nanomatériau hybride $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$:	105
II.1.2.1 Synthèse du composé $[\text{Ti}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$:	105
II.1.2.2. Synthèse et caractérisations des matériaux greffés par l'acide phényl phosphonique:	106
II.1.3. Synthèse de nanomatériaux hybrides $(\text{TiO}_2)_x((\text{O}_2)\text{P}(\text{O})-\text{R})_1$:	110
II.1.3.1 Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{O}i\text{Pr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})-\text{R}]_m$:	110
II.1.3.2 Synthèses et caractérisations des nanoparticules greffées par les acides phosphoniques...	111
II.2. Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à base d'oxyde de zirconium	115
II.2.1. Synthèse de matériaux à base de ZrO_2 greffés par l'acide vinyl phosphonique :	116
II.2.1.1-Modification du $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ par l'acide vinyl phosphonique :	116
II.2.1.2. Synthèses des matériaux greffés par des acides phosphoniques :	116
II.2.2. Synthèse de matériaux à base de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ greffés par l'acide vinyl phosphonique :	117
II.2.2.1. Réaction entre un mélange de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, de $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ et de l'acide AVP	117
II.3. Greffage de TiO_2 par postfonctionnalisation.	120
II.3.1. Post-greffage de TiO_2 pur par l'acide vinyl phosphonique :	120
II.3.2. Réaction d'aza-Michael en milieu hétérogène:	121
II.4. Synthèse des tissus greffés par l'acide vinyl phosphonique :	123
II.4. 1. Dépôt de TiO_2 sur les différents substrats en polypropylène:	123
II.4. 2. Dépôt de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ sur substrat polypropylène PP-COOH:	124
II.4. 3. Influence des paramètres de dépôts de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$	127
III. Conclusions	131
IV. Partie expérimentale:	132
V. Références	141

I. Introduction :

L'utilisation de précurseurs à base de ligands organophosphorés pour le procédé sol-gel est une voie très intéressante pour l'élaboration de matériaux hybrides basés sur des oxydes métalliques. Dans la littérature, de tels matériaux hybrides à base d'oxyde de titane ont été obtenus par réaction entre $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ et les acides diphénylphosphinique (DPPA) ou phénylphosphonique (PPA).^[1-3] Selon les rapports molaires Ti/P et $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ et la nature de l'acide ; des sols, des gels ou plusieurs espèces moléculaires ont été obtenus. Pour des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ faibles (de 0,25 et 1), des espèces moléculaires de type clusters oxo-alcoxydes modifiés par PPA ou DPPA tels que $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})(\text{OiPr})_5(\mu\text{-OiPr})_3(\text{PhPO}_3)_3]\cdot\text{THF}$ et $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})(\text{OiPr})(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_4$ ont été caractérisées. Pour des rapports molaires Ti/P allant de 1 à 4 et $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ proche du rapport théorique nécessaire pour hydrolyser complètement tous les groupes alcoxydes restants, des gels sont obtenus en utilisant le PPA alors qu'avec le DPPA, on forme des sols stables. Cependant, les matériaux obtenus sont généralement amorphes et la question du mode de coordination de l'acide phosphonique (–mono, di- ou tridentate) est souvent difficile à trancher.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux supports nano-structurés hybrides (Organique-Inorganique) avec des molécules organiques de surface de type acide phosphonique ($\text{R-OPO}_2\text{H}_2$) comportant une insaturation vinylique ou un ou plusieurs noyaux aromatiques. Ces fonctions serviront de site de complexation par π -stacking vis-à-vis de molécules de HAP présentes dans des effluents aqueux. Pour cela, nous utiliserons une approche moléculaire qui consistera à modifier dans une première étape un alcoxyde par une série d'acides phosphoniques commerciaux ou originaux (cf chapitre II). Leur caractérisation par des analyses spectroscopiques sera suivie par leur utilisation en tant que précurseur moléculaire pour la formation de nanoparticules d'oxydes métalliques ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) hybrides par un procédé « one-pot & *in situ* » développé et breveté dans notre équipe.^[4]

Cette approche éco-conceptuelle permet de s'affranchir :

- du problème récurrent lié à la cristallisation de la partie inorganique (par calcination) tout en préservant et contrôlant une fonctionnalité organique de surface
- d'une étape de post-fonctionnalisation et donc des difficultés inhérentes à la manipulation de nano-poudres sèches (en terme de sécurité)
- et d'une étape de remise en suspension, condition requise pour une fonctionnalisation homogène de chaque nano-objet.

Elle permet in fine de moduler précisément et de combiner de façon contrôlée les propriétés «organiques» et «inorganiques», offrant une large palette d'applications allant des sciences de la vie jusqu'aux matériaux pour la catalyse, l'optique en passant par les nano-sciences. Des travaux précédents au laboratoire sur la fonctionnalisation de nanoparticules de TiO_2 par des acides carboxyliques, *via* cette stratégie de synthèse, ont été appliqués dans le domaine de la cosmétique ^[5], de la catalyse ^[6] et de l'extraction sélective ionique de terres rares. ^[7]

II. Résultats et discussions :

II.1. Synthèses et caractérisations des nanoparticules hybrides d'oxyde de titane

II.1.1. Synthèse de nanomatériaux hybrides $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$:

II.1.1.1 Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ à partir de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et de l'acide vinylphosphonique :

Le précurseur hétéroleptique $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ est obtenu par réaction entre l'acide vinylphosphonique $\text{C}_2\text{H}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ et deux équivalents de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, soit un rapport $\text{Ti}/\text{P}=2$, dans le THF à température ambiante. Dans notre cas, un rapport molaire Ti/P de 1 conduit à la formation d'un important précipité insoluble lors de l'ajout de la solution acide dans celle d'alcoxyde.

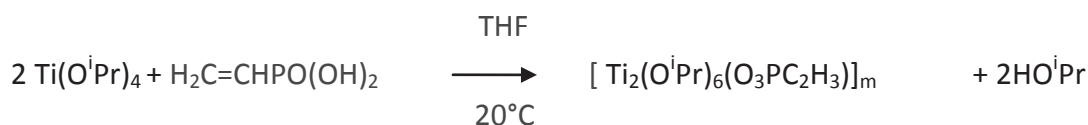


Figure 1 : Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$

Les caractérisations par RMN du proton et du phosphore 31, par FT-IR et par analyse élémentaire C, H, P et du titane sont en accord avec une formule générale $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$. Le spectre RMN ^1H , à température ambiante dans le CDCl_3 , donne une intégration relative 36:6:3 entre les groupements CH_3 et CH des 6 ligands isopropyls et les 3 protons de la fonction vinyl, caractéristique

de l'acide. La RMN du ^{31}P indique la présence d'un seul signal à 7,46 ppm, différent de celui de l'acide vinylphosphonique à 18,88 ppm. L'acide vinyl phosphonique sera désigné ci-après par AVP.

II.1.1.2. Synthèse et caractérisations des nanoparticules hybrides $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$:

La solution préparée avec un rapport Ti/P de 2 aboutit à la synthèse d'un précurseur alcoxyde soluble mais peu utilisable pour la préparation directe des matériaux de TiO_2 hybrides et cristallisés. Ce rapport élevé en matière organique par rapport à la composante inorganique conduit à un solide amorphe lors de l'hydrolyse. Notre but étant d'élaborer des nanoparticules cristallisées dont la surface est couverte de façon contrôlée par des molécules organiques, il a donc fallu optimiser les conditions de synthèse en préparant des matériaux moins chargés en composante organique. Nous avons donc préparé des nanomatériaux en partant de solution contenant différents rapports molaires Ti/P allant de 25, 50, 75, 100, 125, 150 à 200, via l'ajout de $x-2$ moles de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ avant l'étape d'hydrolyse. L'ajout rapide de ce mélange d'alcoxydes à une solution aqueuse de NBu_4Br à 100°C provoque la formation immédiate d'un précipité blanc. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux pendant 3h et est ensuite lavé à l'eau et à l'éthanol puis séché à 70°C pendant 20h. Les matériaux finaux $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ ($x=\text{Ti/P}$) sont des poudres blanches avec un rendement massique quasi-quantitatif par rapport au titane de départ. Cette méthodologie de synthèse est schématisée ci-dessous :

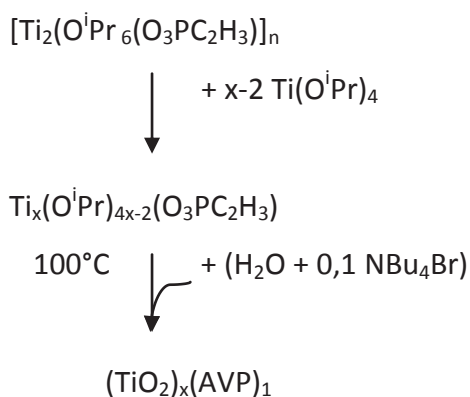


Figure 2 : méthodologie de synthèse des matériaux $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$

Les différents matériaux $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ ($x=2, 25, 50, 75, 100, 125, 150$ et 200) ont été caractérisés par diffraction des rayons sur poudre (DRX), spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR), analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD), analyse élémentaire P, Ti et isothermes d'adsorption-désorption d'azote (BET).

Les diffractogrammes de RX sur poudre de tous les matériaux $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ présentent des raies de diffraction correspondantes à la phase anatase du dioxyde de titane (International Centre for

Diffraction Data, PDF-4⁺, 00-21-1272) et à des cristallites de 4 à 6 nm (taille estimée par l'équation de Debye-Scherrer). Ceci suggère que la taille de cristallite de TiO₂, la nature de la phase et la cristallinité ne sont pas affectées par la présence du ligand vinyl phosphonate mais jusqu'à une certaine limite puisque notre échantillon le plus concentré en acide phosphonique (rapport Ti/P = 2) est amorphe. On peut noter que contrairement au TiO₂ pur, aucune trace de la phase brookite n'est détectée pour les solides (TiO₂)_x(AVP)₁.

La spectroscopie FT-IR (figure 4) permet de mettre en évidence la présence des groupements phosphonates pour les échantillons avec des rapports Ti/P faibles. En effet, les bandes de vibration à environ 943 et 1020 cm⁻¹, présentes sur les spectres des matériaux hybrides, sont attribuées respectivement aux élongations symétriques et asymétriques des groupements O-P-O de l'acide vinylphosphonique. De plus, les bandes de vibration à 1260 et 1054 cm⁻¹ correspondent respectivement aux élongations des liaisons P=O et P-O. La bande de vibration de la fonction vinylique C=C à 1630 cm⁻¹ est masquée par la bande de déformation des groupements OH en surface de l'oxyde de titane. L'intensité de ces bandes augmente avec la quantité en acide phosphonique dans les solutions d'hydrolyse de départ, suggérant que la charge en phosphonate est bien de plus en plus importante dans le matériau final. La bande de vibration des liaisons M-O est très intense et reste inchangée pour tous les matériaux.

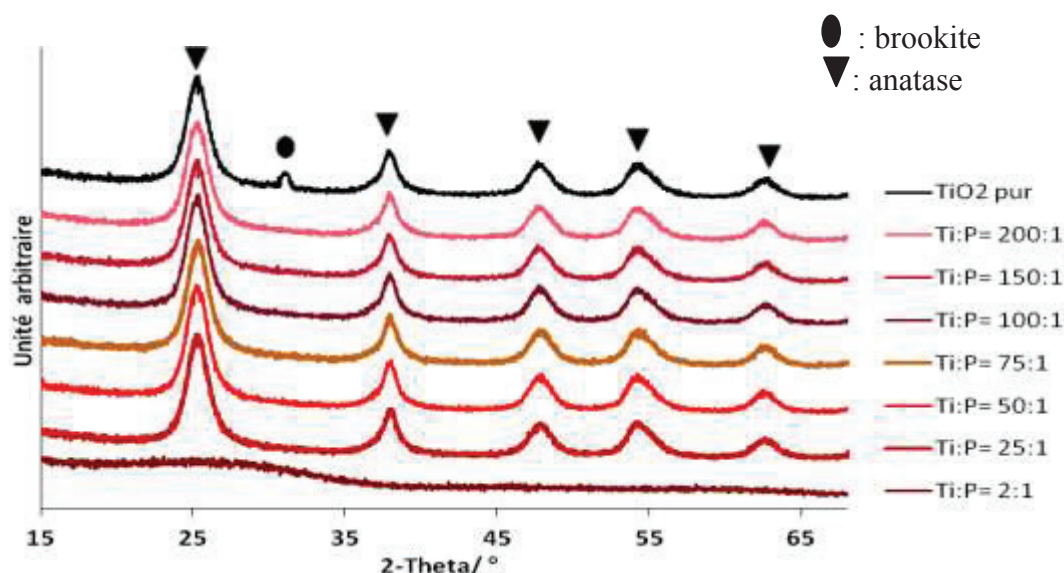


Figure 3: Diffractogrammes RX des échantillons (TiO₂)_x(AVP)₁ (x=2-200) et de TiO₂

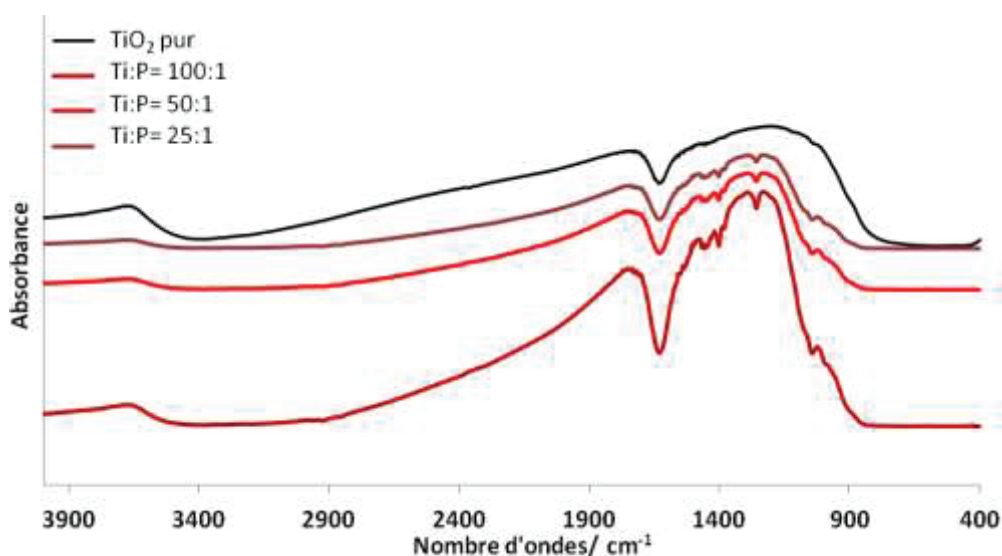


Figure 4 : Spectres FT-IR des échantillons $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ ($x=25,50,100$) et de TiO_2

Des analyses thermogravimétriques, sous air, ont été effectuées sur tous ces matériaux hybrides entre 20 et 900°C. On distingue deux pertes de masses allant de 20 à 200°C et de 200 à 500°C, la première correspondante à l'élimination de l'eau et des solvants (alcools) adsorbés et la seconde aux groupements hydroxyles (–OH) et vinylphosphonates de surface. (Figure 5)

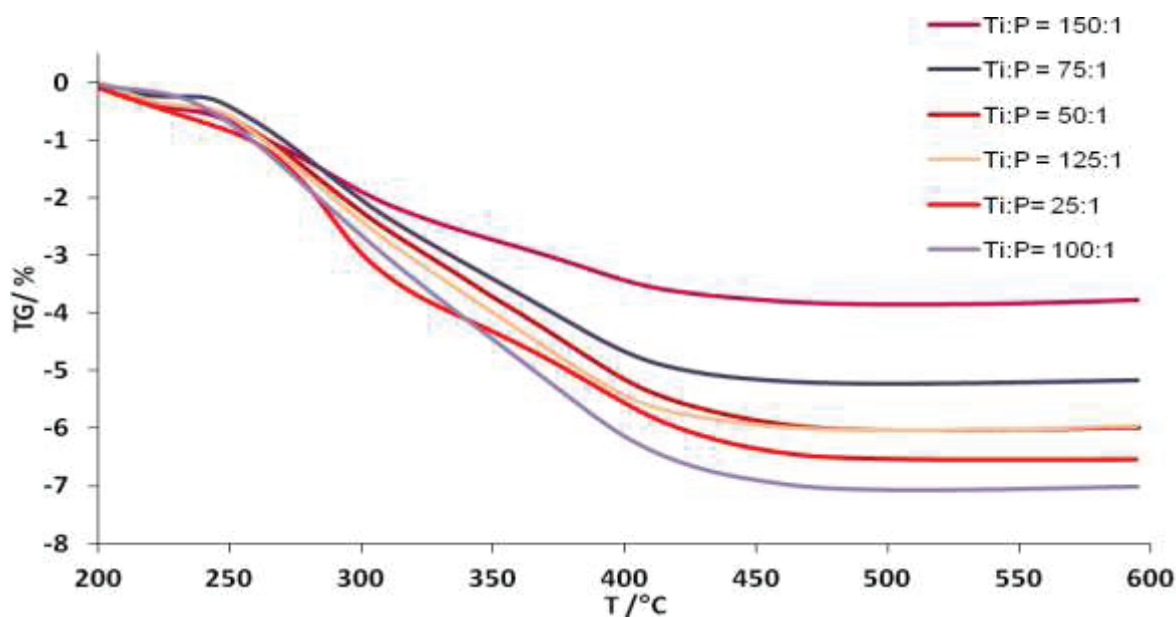


Figure 5: ATG des nanoparticules de TiO_2 pur et hybrides

La température de 170°C correspond au point d'inflexion entre les pics endo et exothermique observés en ATD. En effet, la désorption de l'eau et des solvants jusqu'à 200°C est un phénomène endothermique et l'élimination oxydante des phosphonates greffés sur le TiO_2 ainsi que des $-\text{OH}$ après 200°C est un phénomène exothermique (Figure 6). D'autre part, l'ATD confirme la présence de motifs organiques vinylphosphonique car la combustion de ces derniers donne un pic exothermique entre 300 et 450°C, en particulier pour le matériau le plus chargé (Ti/P=2), mais ce pic est absent pour le TiO_2 pur. L'augmentation du taux d'organique en surface s'accompagne d'une réduction du pic associé à la pyrolyse des groupements $-\text{OH}$. Il serait donc plus judicieux d'écrire la formule de ces matériaux comme étant $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1(\text{OH})_y$ mais dans le reste du manuscrit nous garderons le formalisme $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})$ pour identifier nos échantillons. Néanmoins il faudra garder à l'esprit que la composition de la surface de nos nano-objets est complexe et que la coexistence des groupements $-\text{OH}$ et vinylphosphonates impactera les propriétés de surface et donc les performances de nos nano-matériaux.

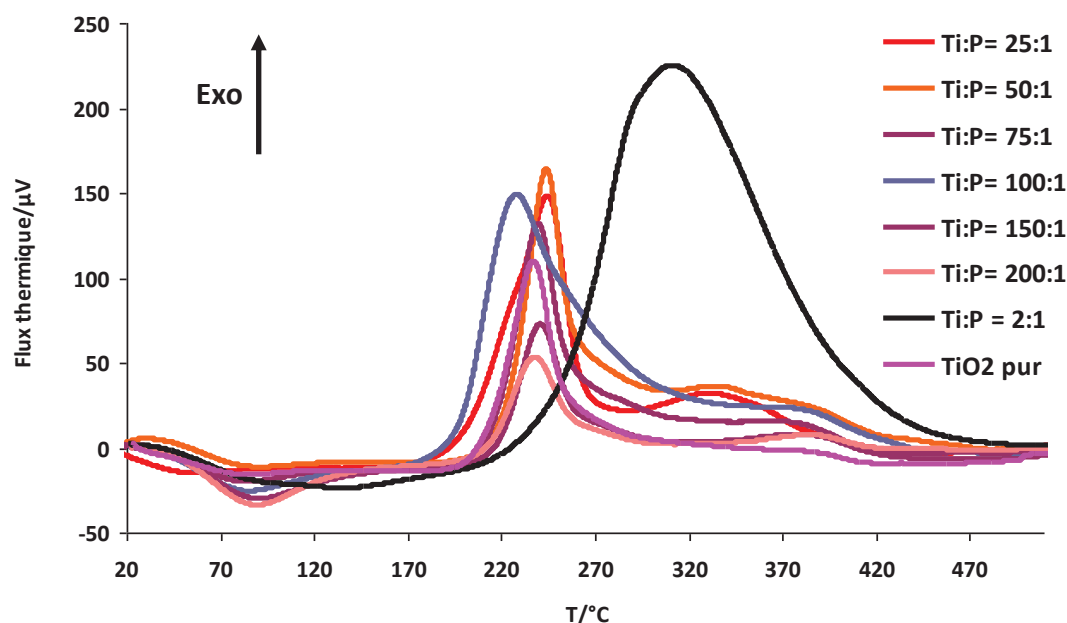


Figure 6 : Analyses thermodifférentielles des nanoparticules de TiO_2 pur et hybrides

La relation entre la charge en organique de départ et la perte de masse en organique constatée en ATG est délicate à analyser. Si l'on trace la perte de masse entre 300 et 500°C correspondant à celle des groupements vinylphosphonates greffés en fonction des rapports Ti/P de départ (figure 7), on s'aperçoit que cette perte de masse suit une courbe de tendance linéaire d'équation $y = -0,0189x + 4,5638$. L'échantillon le plus chargé en phosphonate (Ti/P= 2/1) présente la perte de masse la plus élevée de 4,25%. Pour des rapports Ti/P supérieurs, un phénomène de dilution des ligands phosphonates en surface du TiO₂ diminue logiquement leur pourcentage massique jusqu'à 1,05%. Les données confirment que la variation du pourcentage d'organique est majoritairement due à une variation de la fonctionnalité de surface due aux ligands phosphonates.

Ainsi, les analyses thermiques montrent que la charge en phosphonate dans le matériau final varie significativement avec la quantité d'acide phosphonique dans les solutions initiales d'hydrolyse et donc que le degré de fonctionnalisation de surface des cristallites de TiO₂ peut être contrôlé, dans une certaine mesure, par la concentration initiale du précurseur hétéroleptique contenant le groupement phosphonate.

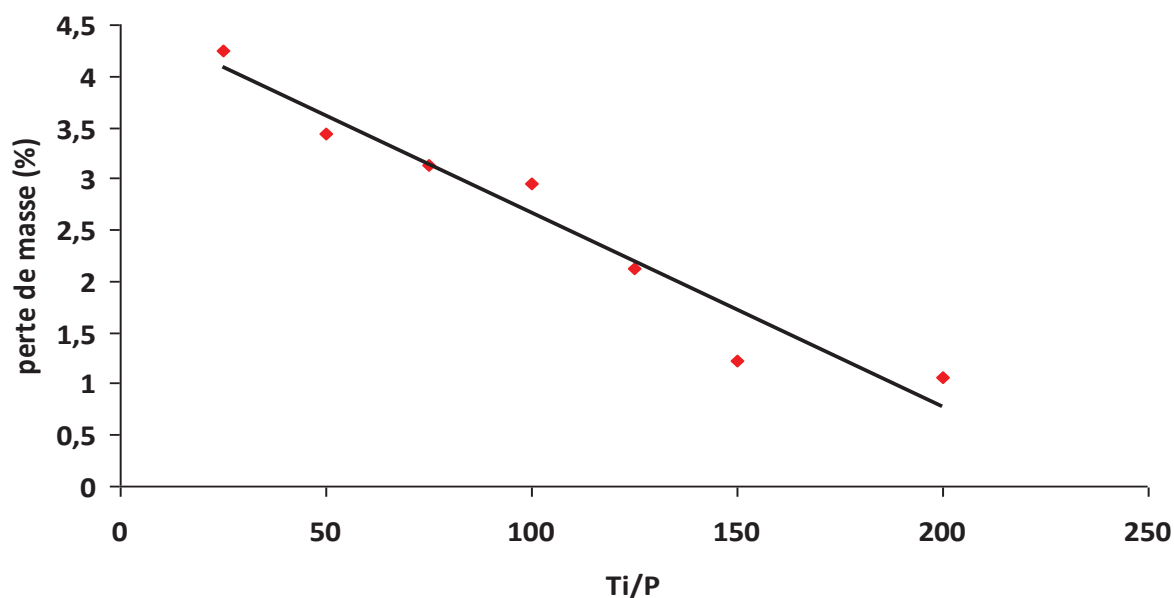


Figure 7 : variation de la perte de masse en analyse thermogravimétrique entre 300 et 500°C en fonction du rapport Ti/P de départ.

Tableau 1 : Résultats des analyses élémentaires pour les différents $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$

Rapport Ti/P désiré	25	50	75	100	125	150	200
% Ti massique	50,69	51,29	82,00	50,03	n.e.	79,84	106,31
% P massique	1,03	0,72	0,82	0,35	n.e.	0,35	0,36
(Ti/P) _{molaire}	31	46	64	89	n.e.	146	189

n.e : non effectué

Les spectres RMN à l'état solide du phosphore ^{31}P de ces matériaux mettent en évidence un pic large avec trois sites, le plus intense vers 13,1ppm, un deuxième avec un déplacement chimique très proche à celui de l'acide parent à environ 18,8ppm et un troisième avec un déplacement chimique vers environ 10ppm. Ces données suggèrent la présence d'au moins trois espèces phosphonates en surface et montre l'absence des phosphonates de titane $\text{Ti}(\text{RPO}_3)_2$ qui devraient donner un pic intense à des valeurs plus à champ fort (-4,00ppm dans le cas où $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$).^[10] Les déplacements chimiques en RMN du ^{31}P dans les phosphonates dépendent ici du nombre des atomes de Ti voisins. La condensation entre P-OH et Ti-OH doit aboutir à un déplacement chimique plus élevé par rapport à l'acide parent. Par contre, les interactions entre les groupements P=O et les sites acides de Brönsted de surface provoque un déplacement chimique à champ plus fort.^[11] La spectroscopie RMN solide ^{31}P est efficace pour différencier les espèces phosphonates greffées en surface et les phosphonates de titane précipitées^[12-17], mais les signaux attribués aux espèces greffées sont difficilement identifiées. La spectroscopie infra-rouge n'apporte pas de renseignements supplémentaires, vu que les bandes caractéristiques des liaisons P=O, O-P-O, P-OH sont présentes dans le spectre infra-rouge des matériaux élaborés. La présence des P=O et P-OH met en évidence la possibilité de présence de différents modes de greffage des phosphonates en surface (monodenté, bidenté ou tridenté). Dans leurs travaux, Mutin et al. ont envisagé la possibilité d'utiliser la RMN ^{17}O solide,^[10] pour mettre en évidence la présence ou l'absence des liaisons P-O-Ti, P=O et P-OH comme dans le cas des liaisons M-O-Si dans les solides hybrides d'oxyde métallique fonctionnalisés par des organosilanes.^[18-20] Ces études ont montré comme dans le cas de la RMN ^{31}P solide que plusieurs modes de greffages étaient possibles, et aucune corrélation entre les RMN ^{31}P et ^{17}O n'a été établie.

Par conséquent, le mode de liaison des molécules organophosphorées à la composante inorganique n'est pas facile à identifier de façon univoque. Dans le cas des solides hybrides à base d'oxyde de titane préparés soit par modification de surface,^[13,14,21,22] soit par sol-gel,^[15] un mélange d'espèces di- et tri-dentates semble être le plus fréquent.

Des études en collaboration avec le centre RMN à Haut Champ de Lyon (Dr Guido Pintacudo) sont en cours pour tenter d'apporter une réponse à notre système.

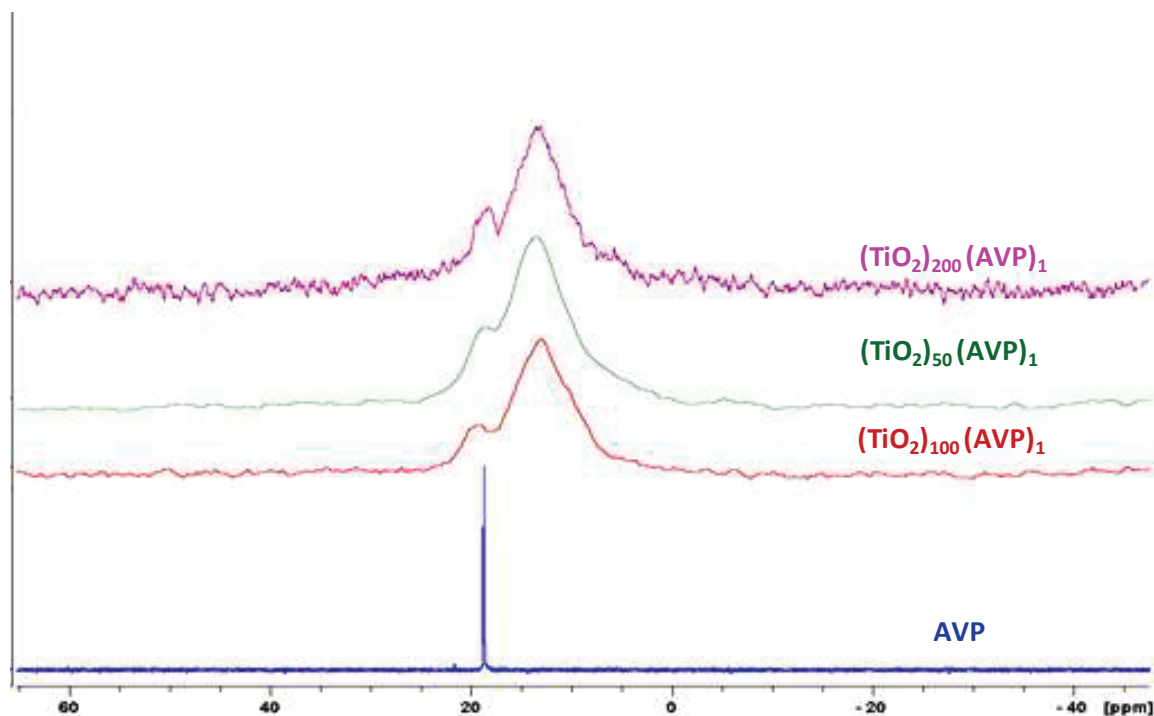


Figure 8: RMN du solide ^{31}P de l'AVP et des échantillons $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ avec $x = 50, 100$ et 200

La figure 9 représente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ désorbés à 100°C pendant 6h. Les isothermes de type IV avec une boucle d'hystérèse de type-H2 (selon la terminologie d'IUPAC), montrent que ces échantillons possèdent une mésoporosité intergranulaire. Les tracés des isothermes des nanomatériaux hybrides se différencient de celui de TiO_2 par un plateau de désorption plus important qui traduit des interactions inter-particulaires, engendrant une extra-mésoporosité et une augmentation de la surface spécifique de ces solides.

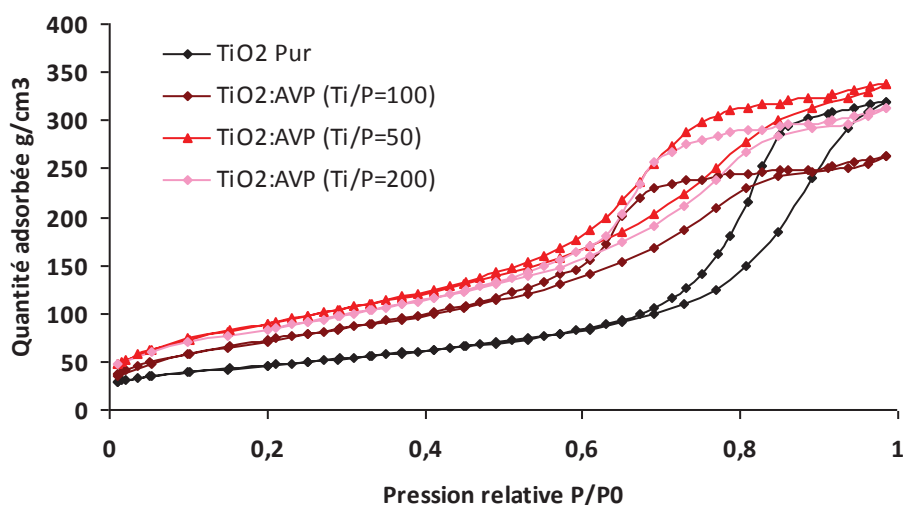


Figure 9: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour TiO₂ pur et hybrides (TiO₂)_x(AVP), x=50,100 et 200.

Tableau 2 : Variation de la surface spécifique et du diamètre des pores en fonction du Ti/P

Matériau	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface BET (m ² /g)
TiO ₂ pur	~5	0,49	250
(TiO ₂) ₂₀₀ (AVP) ₁	~6	0,50	310
(TiO ₂) ₁₀₀ (AVP) ₁	~6	0,39	269
(TiO ₂) ₅₀ (AVP) ₁	~6	0,51	333

La question se pose alors de choisir une stœchiométrie de matériau pour effectuer les autres synthèses. Dans la littérature, un calcul a été effectué pour estimer la fraction de TiO₂ en surface d'une nanoparticule de diamètre d (en Å) et de phase anatase.^[8,9] D'après ce calcul, la fraction de Ti en surface est proportionnelle à 12,5/d.

$$n_{\text{Ti}_{\text{surface}}} = n_{\text{Ti}_{\text{total}}} \cdot 12,5/d$$

Pour estimer la fraction de Ti en surface de nos nanomatériaux, il s'agit premièrement de calculer le nombre de Ti total dans une nanoparticule de TiO₂ de diamètre d.

La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de titane élaborée est de 5nm (50 Å). (D'après les données DRX et l'estimation par l'équation de Debye-Scherrer)

Une nanoparticule de 5nm a un volume $V = 4/3 \pi r^3 = 65.41 \text{ nm}^3$ (où r est le rayon de la nanoparticule, r=2,5nm).

La densité d de la phase anatase est égale à $3,895 \text{ g/cm}^3 = 3,895 \cdot 10^{-21} \text{ g/nm}^3$.

$d = m/V = n \cdot M/V$ (avec n = nombre de moles de TiO_2 , M la masse molaire de TiO_2 , et V le volume de la nanoparticule de TiO_2 calculé ci-dessus).

$3,895 \cdot 10^{-21} = n \cdot 80/65$; $n = 3,16 \cdot 10^{-21}$ moles de TiO_2 et le nombre de motifs de TiO_2 correspondantes est égal à $n \cdot N_A = 1903$ motifs de TiO_2 , ce qui correspond à 1903 atomes de Ti. (N_A , la constante d'Avogadro de valeur $N_A = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

$n_{\text{Ti}_{\text{surface}}} = n_{\text{Ti}_{\text{total}}} \cdot 12,5/d = 1903 \cdot 12,5/50 = 476$ atomes en surface.

Tous les ligands phosphonates étant en surface et ne participant pas à la formation du cœur de la nanoparticule d'oxyde de titane fonctionnalisée, cette donnée permet de calculer le pourcentage de Ti en surface occupés par des greffons phosphonates, en tenant compte que chaque greffon correspond à 1 un atome de P. Prenons comme exemple le matériau de choix $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, le rapport $\text{Ti}/\text{P} = 100/1$ met en évidence 19 atomes de P (19 greffons) en surface pour une nanoparticule de 5nm (avec un total de 1903 atomes de Ti).

Pour calculer le pourcentage de Ti en surface occupés par des greffons phosphonates, trois hypothèses sont à prendre en considération, soit les phosphonates se lient à un atome de Ti en surface ($19 \cdot 100/476 = 4\%$), soit à 2 Ti voisins en surface (8%), ou à 3 Ti voisins en surface (12%).

Donc dans le cas du rapport $\text{Ti}/\text{P} = 100$ (rapport intermédiaire dans notre étude, et que nous allons choisir constant pour les autres synthèses), nous aurons une faible densité de greffons pour empêcher un π -stacking entre les greffons eux mêmes et permettre aux molécules de HAP d'accéder facilement aux sites d'adsorption, afin d'étudier uniquement l'impact du greffon sur l'adsorption des HAP.

I.1.2. Synthèse du nanomatériau hybride $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$:

I.1.2.1 Synthèse du composé $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$:



Figure 10 : Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$

L'alcoxyde $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$ est obtenu par réaction entre 2 équivalents de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ et un équivalent de l'acide phenyl phosphonique avec un rendement quasi-quantitatif. La formule

proposée pour l'alcoxyde est confirmée par analyse RMN ^1H , effectuée dans le CDCl_3 , avec une intégration relative 36 :6 :5 entre les CH_3 et les CH des 6 groupements isopropyl et les 5 protons de la fonction phényle, caractéristique de l'acide.

La RMN du ^{31}P indique la présence d'un seul signal à 9,73 ppm, différent de celui de l'acide phényl phosphonique à 20,8 ppm. L'acide phényl phosphonique sera désigné par APP pour la suite.

I.1.2.2. Synthèse et caractérisations des matériaux greffés par l'acide phényl phosphonique:

Pour la plupart des nanomatériaux de ce manuscrit, nous avons décidé de conserver un rapport molaire initial Ti/P constant de 100. Ainsi, l'hydrolyse d'une solution contenant 1 mole de $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$ et 98 moles de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ par une solution aqueuse de NBu_4Br à 100°C aboutit à la formation immédiate d'un précipité blanc. La solution est maintenue à reflux pendant 3h et est ensuite lavée à l'eau et l'éthanol puis séchées à 70°C pendant 20h. Le matériau $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$ est obtenu sous forme de poudre blanche avec un rendement quasi-quantitatif par rapport au titane de départ.

Sa composition et sa structure ont été caractérisées par diffraction de rayon X sur poudre (DRX), analyses élémentaires Ti/P; analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), RMN solide du phosphore ^{31}P , spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), isotherme d'adsorption et désorption d'azote (BET).

Le diffractogramme DRX réalisé sur cette poudre montre une structure cristalline anatase avec une taille de cristallites de 5 nm. (figure 11)

D'après les analyses élémentaires, ce matériau a un rapport massique Ti/P= 129 (Ti/P molaire= 83) proche du rapport 100/1 visé.

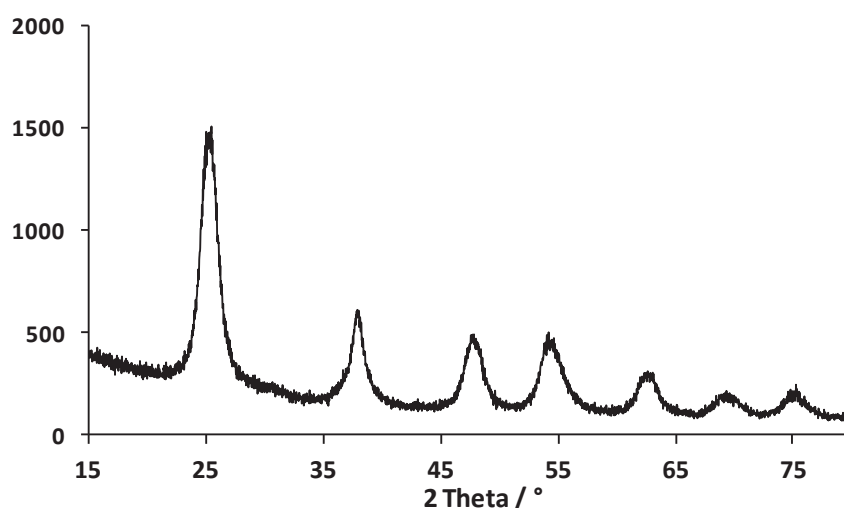


Figure 11: Diffractogramme DRX de l'échantillon $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$

Le spectre FT-IR du solide $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$ présente des bandes d'absorption de νOH , $\nu\text{P-O}$, $\nu\text{P=O}$, $\nu\text{Ti-O}$ et $\nu\text{P-OH}$ (Figure 12). La bande d'absorption large entre 3700 et 2500 cm^{-1} correspond au mode de vibration des groupements d'hydroxyle (OH) et des molécules adsorbées d'eau et d'éthanol, alors que la bande à 1620 cm^{-1} peut être attribuée au mode de déformation δOH . Il faut noter que la bande de vibration de la fonction C=C à 1596 cm^{-1} pour le cycle aromatique de l'acide phényl phosphonique pur est absente dans les spectres (masquée par la bande à 1620 cm^{-1}).

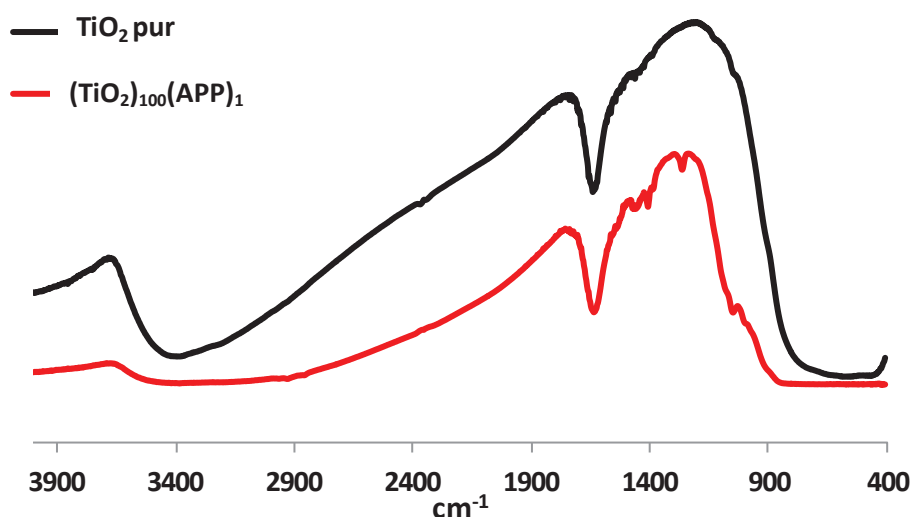


Figure 12 : Spectre FT-IR des échantillons $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$ et de TiO_2

De nouvelles bandes fines à 1260 , 1041 et 970 cm^{-1} , attribuées aux liaisons symétrique $\nu_s\text{O-P-O}$ et asymétrique $\nu_{as}\text{O-P-O}$ et à la vibration d'élongation de la liaison P=O respectivement, mettent en évidence ainsi la présence du greffon phénylphosphonate en surface des nanoparticules de TiO_2 . La bande intense entre 880 et 500 cm^{-1} , est caractéristique des vibrations $\nu(\text{Ti-O})$ de la matrice d'oxyde de titane.

La RMN solide du ^{31}P du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$ (figure 13) montre comme dans le cas du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ la présence d'un pic large avec plusieurs espèces dont l'attribution aux différents modes de liaison de surface est délicate.

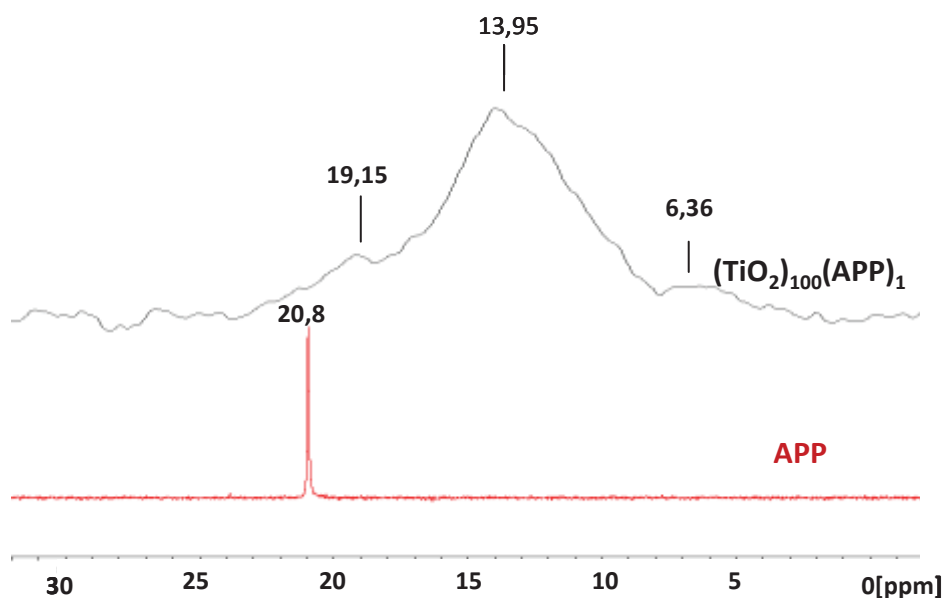


Figure 13: RMN du solide ^{31}P de l'AVP et de l'échantillon $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$

L'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) de ce matériau, effectuée sous air jusqu'à 600°C , a montré comme dans le cas des matériaux greffés par l'acide vinyl phosphonique deux pertes de masse dans les plages de température 20 - 175 et 175 - 500°C . La perte de masse entre 175°C et 500°C et correspondant à la combustion des groupements organiques (OH, APP) est égale à $6,71\%$. Le pic exothermique attribué à la combustion des groupements phosphonate entre 300 et 430°C dans le spectre ATD confirme le greffage de l'acide phénylphosphonique en surface.

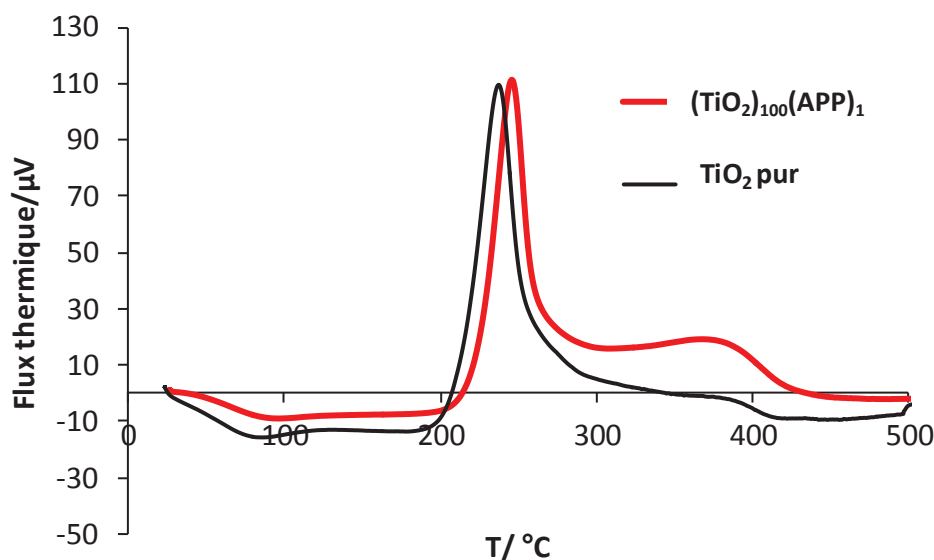


Figure 14 : Analyse thermodifférentielle des nanoparticules de TiO_2 pur et greffé $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$

La figure 15 présente l'isotherme adsorption-désorption d'azote pour l'échantillon $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$ désorbé à 100°C pendant 6h. Ce matériau possède une surface spécifique de $285 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ supérieures à la surface spécifique de TiO_2 obtenu par le même procédé et égale à $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les isothermes, de type IV avec une hystérèse de type H2, confirment une mésoporosité intergranulaire. Ce procédé d'auto-assemblage donne une taille de pore de l'ordre de 6,4 nm et un volume poreux de $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$.

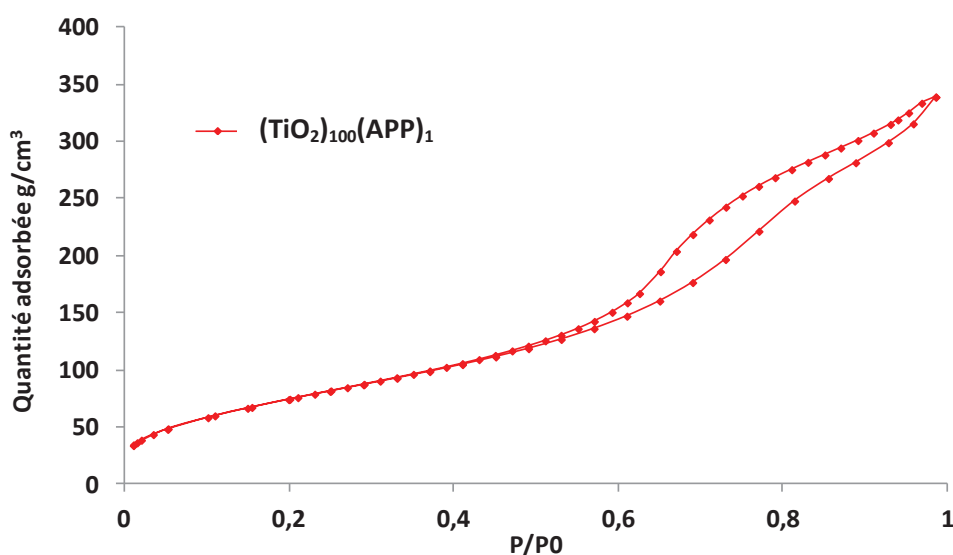


Figure 15 : Isotherme adsorption-désorption de N_2 de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$

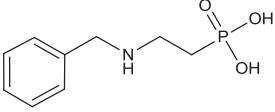
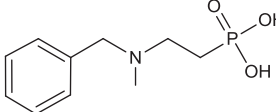
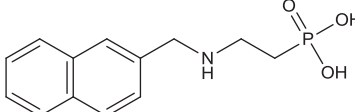
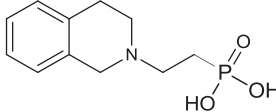
I.1.3. Synthèse de nanomatériaux hybrides $(\text{TiO}_2)_x((\text{O}_2)\text{P}(\text{O})\text{-R})_1$:

I.1.3.1 Synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})\text{-R}]_m$:

Dans le but de varier les molécules organiques en surface du TiO_2 , nous avons modifié la sphère de coordination de l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ par les différents acides phosphoniques synthétisés par Aza-Michael suivie d'une hydrolyse dans le chapitre II.



Tableau 3: Structures des acides phosphoniques

4a	4b	4c	4e
			

Les quatre acides **4a**, **4b**, **4c** et **4e** réagissent avec deux équivalents d'isopropoxyde de titane sous reflux d'isopropanol pour former les précurseurs hétéroleptiques $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})\text{-R}]_m$ **5a**, **5b**, **5c** et **5e**.

Après évaporation de l'isopropanol, les produits sont caractérisés par RMN liquide ^1H et ^{31}P . Le produit visé est de formule $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})\text{-R}]_m$ et on doit donc retrouver dans chacun des spectres RMN du proton le bon rapport d'intégration relative entre les 36H des CH_3 , les 6H des CH des 6 groupements isopropyl et les protons des cycles aromatiques, caractéristique de l'acide.

Pour les produits **5a** et **5b**, on obtient bien le rapport 36 :5 entre les 36H liés aux 12 carbones primaires des 6 groupements isopropyl, et les protons du cycle benzène. L'analyse Infra Rouge consiste en une superposition du spectre de l'isopropoxyde de titane et de celui de l'acide greffé. Pour le produit **5c**, on obtient le rapport 36 : 7 visé et pour le produit **5e**, on retrouve bien le rapport 36 :4 attendu, les 6H liés aux carbones tertiaires et l'on distingue également le reste des protons relatifs au greffon.

I.1.3.2 Synthèses et caractérisations des nanoparticules greffées par les acides phosphoniques synthétisés :

Les matériaux hybrides sont ensuite préparés en partant de 100 équivalents de Ti pour un équivalent de motif organique. La synthèse est réalisée de la même manière que celle avec les acides vinyl et phényl phosphoniques. Les nanoparticules de TiO_2 greffé synthétisées $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$ **6a**, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$ **6b**, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$ **6c**, et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$ **6e** sont analysées par analyse élémentaires Ti/P, RMN du solide ^{13}C et ^{31}P , FT-IR, DRX, ATG et BET.

Tableau 4 : Analyses élémentaires des matériaux greffés **6a**, **6b**, **6c** et **6e**.

Matériau	6a	6b	6c	6e
% Ti _{massique}	% Ti = 61,25	% Ti = 47,96	% Ti = 59,62	% Ti = 59,06
% P _{massique}	%P= 0,35	%P= 0,37	%P= 0,36	%P= 0,36
(Ti/P) _{molaire}	Ti /P= 112	Ti /P= 96	Ti /P= 106	Ti /P= 105

L'analyse DRX des nanoparticules de TiO_2 greffées montrent que le greffage de motifs organiques n'empêche pas la cristallisation de l'oxyde de titane. En effet, en comparant les résultats des échantillons de TiO_2 greffé avec celui de TiO_2 pur, on constate qu'ils sont similaires. Dans tous les cas, quel que soit le greffon, on obtient des nanoparticules de TiO_2 anatase. Une estimation des tailles de cristallites d'anatase par l'équation Debye - Scherrer donne des valeurs proches de 5 nm.

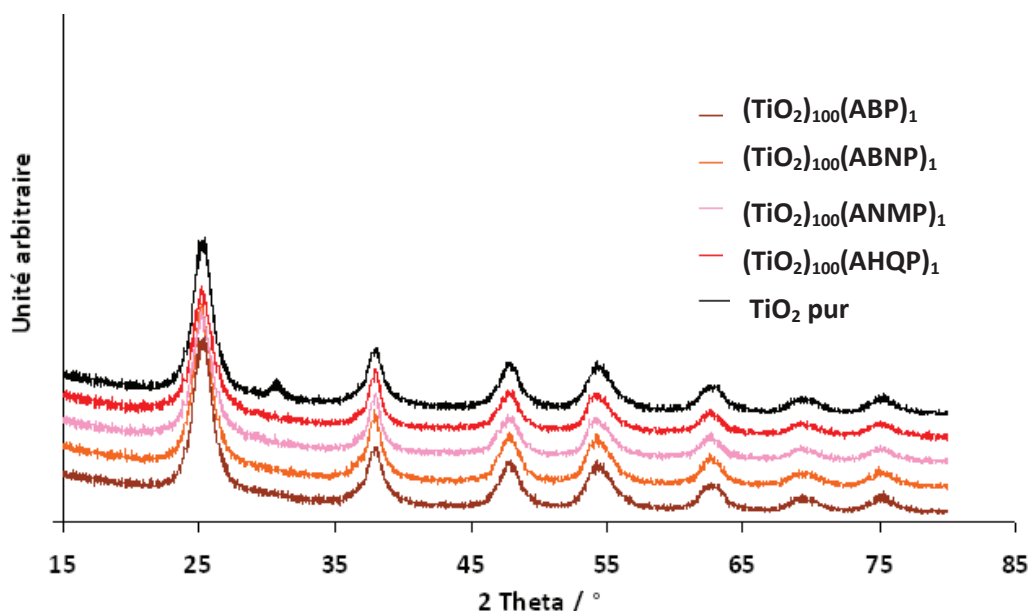


Figure 16 : Diffractogrammes des nanoparticules de TiO_2 pur et hybrides $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$, et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ont été effectuées sur des échantillons désorbés à 100°C pendant 6h (figure 17). Les surfaces BET des nanoparticules de TiO₂ greffé dans un rapport Ti/P=100 sont calculées et répertoriées dans le tableau 5.

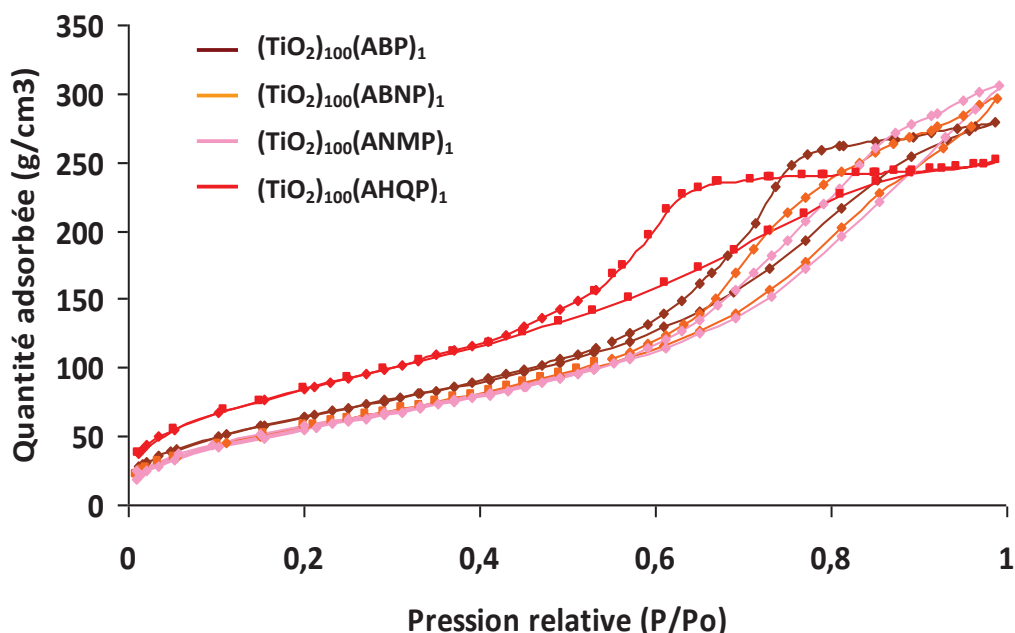


Figure 17: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons (TiO₂)₁₀₀(ABP)₁, (TiO₂)₁₀₀(ABNP)₁, (TiO₂)₁₀₀(ANMP)₁, et (TiO₂)₁₀₀(AHQP)₁

Tableau 5 : Surfaces BET et tailles des nanoparticules de TiO₂

Matériau	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface BET (m ² /g)
TiO ₂ pur	~5	0,49	250
(TiO ₂) ₁₀₀ (ABP) ₁	~4,7	0,50	250
(TiO ₂) ₁₀₀ (ABNP) ₁	~4,7	0,49	226
(TiO ₂) ₁₀₀ (ANMP) ₁	~4,7	0,51	225
(TiO ₂) ₁₀₀ (AHQP) ₁	~4,7	0,50	322

L'analyse FT-IR des nanoparticules d'oxyde de titane greffé permet de mettre en évidence la présence des v O-H caractérisées par deux larges bandes d'absorption dans le domaine entre 2000 et 4000 cm⁻¹, de v M-O entre 400 et 800 cm⁻¹ et d'une bande vers 1620 cm⁻¹ correspondant à δ O-H. Il n'est pas évident de montrer clairement le greffage de motifs organiques.

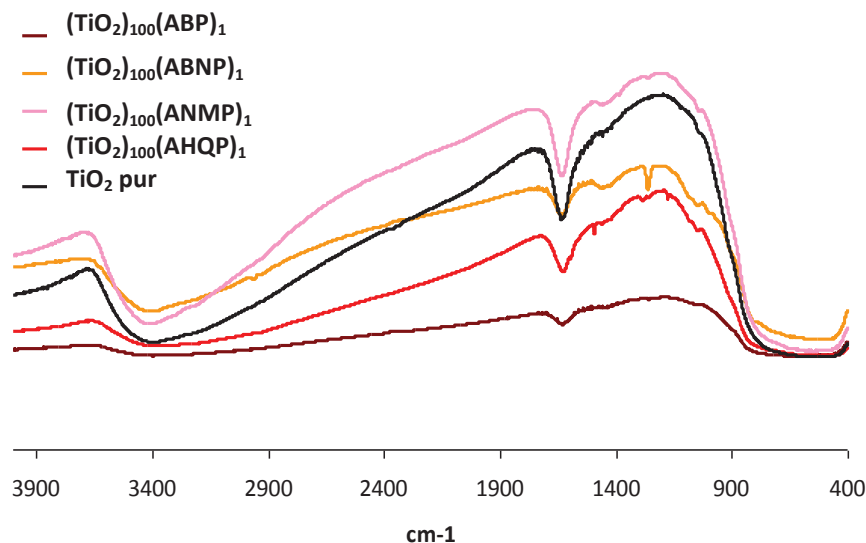


Figure 18 : Spectres Infra-Rouge des nanoparticules de TiO_2 pur et des hybrides $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$, et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$

L'analyse thermogravimétrique des matériaux **6a**, **6b**, **6c** et **6e**. permet néanmoins de confirmer leur présence sur les nanoparticules d'oxyde de titane (figure 19). En effet, pour les matériaux greffés, la perte de masse observée est supérieure à celle de l'oxyde de titane pur, dans l'intervalle 200°C à 600°C.

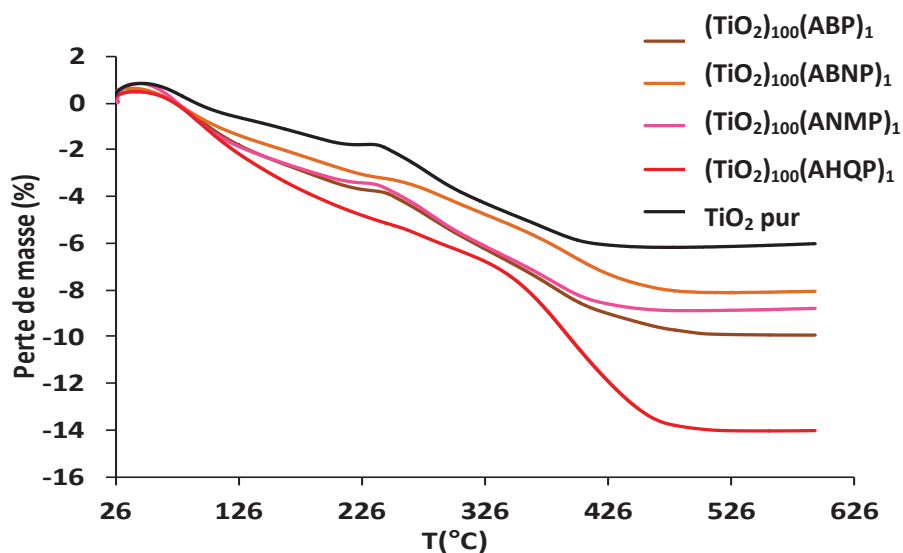


Figure 19 : Analyse thermogravimétrique des nanoparticules de TiO_2 pur et des hybrides $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$, et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$

D'autre part, l'analyse thermodifférentielle confirme la présence de motifs organiques par la combustion de ces derniers entre 300 et 450°C (figure 20). Le matériau $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$, **6e** se distingue par une forte présence de greffons à la surface des nanoparticules de TiO_2 .

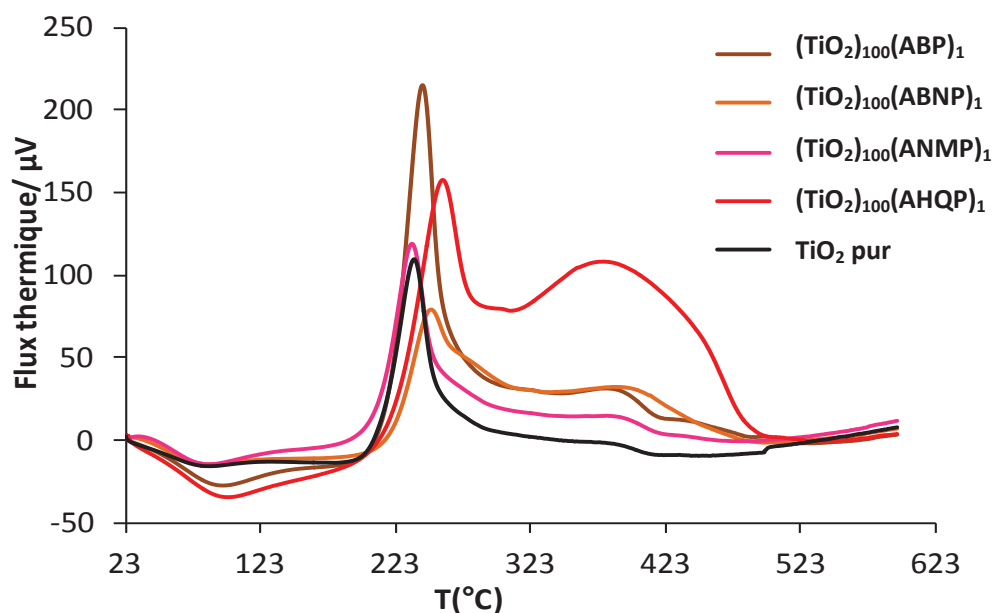


Figure 20 : Analyse thermogravimétrique nanoparticules de TiO_2 pur et des échantillons $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$, et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$

La RMN solide du ^{31}P des échantillons permet également de confirmer le greffage des nanoparticules de TiO_2 . Chacun des spectres RMN présente un pic large centré à environ δ 18-19ppm caractéristique du groupement phosphore greffé sur la nanoparticule de TiO_2 (figure 21). L'analyse par RMN à l'état solide du ^{13}C confirme également la présence du motif organique par le déplacement caractéristique des carbones liés au cycle aromatique à $\delta=128\text{ppm}$.

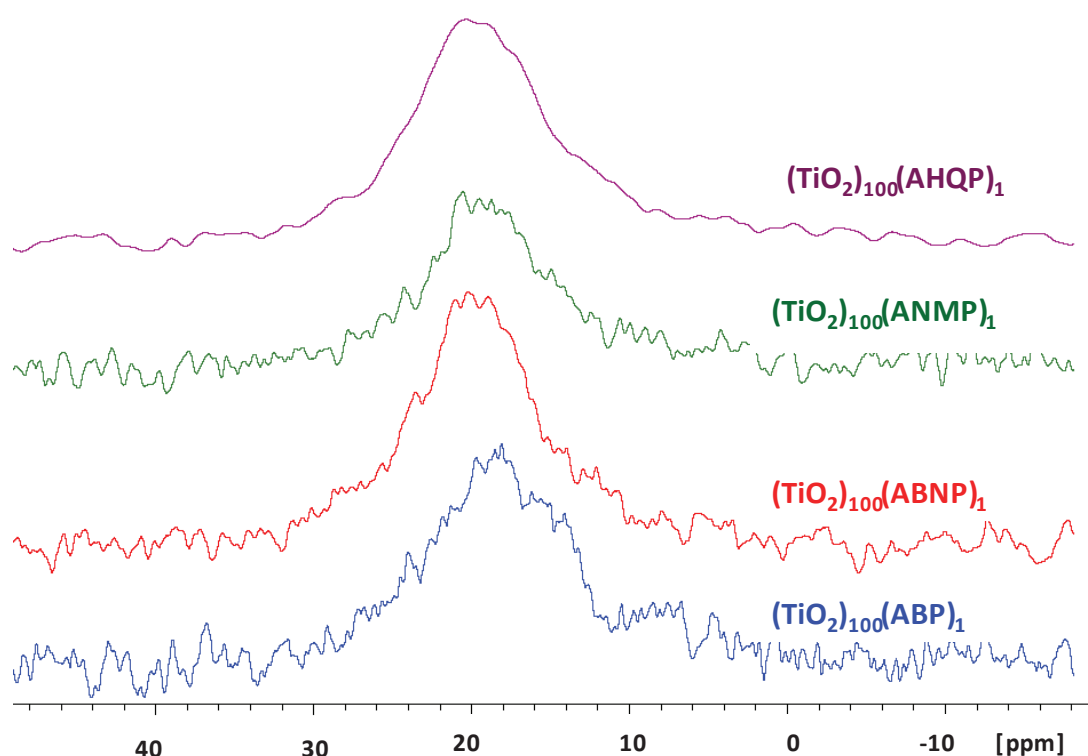


Figure 21 : Spectres RMN ^{31}P des nanomatériaux $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$, et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$

II.2. Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à base d'oxyde de zirconium

Notre étude sur l'adsorption des HAP sur les matériaux à base de TiO_2 greffés par les molécules contenant un ou plusieurs cycles aromatiques, doit également tenir compte du fait que TiO_2 est un matériau photocatalytique, le plus utilisé car stable thermodynamiquement, économique et non toxique. Cette dualité absorption/photocatalyse, nécessite la synthèse d'autres matériaux oxydes greffés non-photocatalytique pour prouver que la photocatalyse n'entre pas en jeu et que seul le phénomène d'absorption de surface sert à éliminer les HAP. D'où l'idée de modifier également des alcoxydes de zirconium et de les hydrolyser seuls ou en présence d'alcoxydes de titane afin d'obtenir des nanoparticules de ZrO_2 ou mixtes $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ hybrides.

II.2.1. Synthèse de matériaux à base de ZrO_2 greffés par l'acide vinyl phosphonique :

II.2.1.1-Modification du $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ par l'acide vinyl phosphonique :

Dans le but de modifier le n-tetrapropoxyde de zirconium $[\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4]$ avec l'acide vinyl phosphonique, on a utilisé, dans un premier temps, le même protocole opératoire que pour l'isopropoxyde de titane modifié par l'acide vinyl phosphonique, avec un rapport $\text{Zr}/\text{P}=2$ dans le THF anhydre et à température ambiante.

La solution diluée en acide vinyl phosphonique dans le THF est ajoutée goutte à goutte à la solution de n-propoxyde de zirconium dans le THF. Cet ajout s'accompagne de la formation immédiate d'un précipité blanc insoluble. Il a donc fallu travailler avec des rapports plus élevés de Zr/P , néanmoins des rapports de 25 ou 50 ont également abouti à un précipité insoluble. Pour un rapport de $\text{Zr}/\text{P}=100$, une solution limpide dans le THF a pu être obtenue. Le milieu réactionnel a été évaporé pour donner une huile incolore, analysée par FT-IR et RMN ^1H et ^{31}P . Les spectres FT-IR et RMN ^1H sont très proches de celui de l'alcoxyde de départ. Le spectre RMN ^{31}P ne présente aucun pic pour le phosphore ce qui peut être dû à la faible teneur en phosphore. Malgré ces résultats peu probants nous sommes passés à l'étape d'hydrolyse.

II.2.1.2. Synthèses des matériaux greffés par des acides phosphoniques :

L'hydrolyse du milieu réactionnel dans 200 ml d'eau portée à ébullition contenant 0,1 équivalent de $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ par rapport au nombre de mole de zirconium s'accompagne d'une précipitation immédiate d'un solide blanc. Cette suspension a été chauffée à reflux pendant 5 h puis centrifugée. Le précipité a été lavé par H_2O (75 ml) pour éliminer le bromure d'ammonium et puis par l'éthanol (75 ml) pour éliminer l'eau résiduelle. Enfin, il a été séché à l'étuve à 70°C pendant 18 h pour conduire à une poudre blanche pulvérulente avec un rendement quasi-quantitatif par rapport au zirconium de départ.

Sa composition et sa structure ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), RMN solide du carbone 13 et du phosphore 31 et par diffraction de rayon X sur poudre (DRX).

Le diffractogramme DRX de ce matériau prouve que l'on a obtenu un solide amorphe.

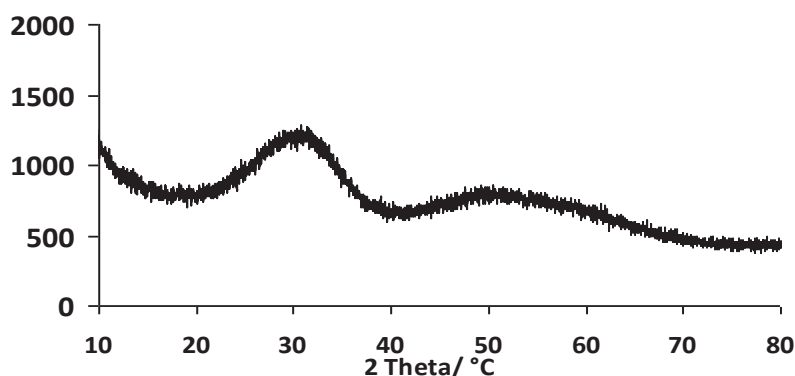


Figure 22 : Diffractogramme RX de poudre de $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$

Les analyses thermogravimétriques (ATG/ATD) de ce matériau, effectuées sous air jusqu'à 600°C, ont montré deux pertes de masse dans les plages de température 20-200 et 200-500°C. La première étape (20-200°C) correspond à la perte de solvant adsorbé (H_2O , éthanol) et l'étape suivante (200-500°C) au dégagement et de la combustion des groupements organiques ($-\text{OH}$, $\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3$). La perte de masse entre 200 et 500°C de l'échantillon ZrO_2/AVP est environ 9%.

D'autre part, l'analyse thermodifférentielle confirme la présence de motifs organiques par la combustion de ces derniers entre 300 et 500°C. La RMN du ^{31}P indique la présence d'un seul signal à 7,57 ppm différent de celui de l'acide vinyl phosphonique à 18,63 ppm. Pour obtenir un matériau cristallisé donc bien caractérisé, nous avons décidé de synthétiser un matériau oxyde mixte $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ greffés par le ligand vinylphosphonate.

II.2.2. Synthèse de matériaux à base de $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ greffés par l'acide vinyl phosphonique :

II.2.2.1. Réaction entre un mélange de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et de $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ et l'acide vinyl phosphonique :

Un mélange de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ et de $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ est préparé dans le THF anhydre avec un rapport $\text{Ti}:\text{Zr}=90:10$. A cette solution est ajoutée ultérieurement une solution diluée en acide vinyl phosphonique afin d'obtenir un rapport $(\text{Ti,Zr}):P=100$. La solution finale est laissée sous agitation pour 20 heures à température ambiante.

Cette solution est ensuite ajoutée à 200 ml d'eau portée à ébullition contenant 0,1 équivalent de $\text{N}^n\text{Bu}_4\text{Br}$ par rapport aux nombres de moles de zirconium et de titane. Cet ajout s'accompagne d'une précipitation immédiate d'un solide blanc. Cette suspension a été chauffée à reflux pendant

3 h puis centrifugée. Le précipité a été lavé par H₂O (75 ml) pour éliminer le bromure d'ammonium et puis par l'éthanol (75 ml) pour éliminer l'eau résiduelle.

Enfin, il a été séché à l'étuve à 70°C pendant 18 h pour conduire à une poudre blanche pulvérulente avec un rendement quasi-quantitatif par rapport aux moles de titane et de zirconium de départ.

Sa composition et sa structure ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), RMN solide du carbone 13 et du phosphore 31 et par diffraction de rayon X sur poudre (DRX).

La RMN du ³¹P indique la présence d'un seul signal à 11,74ppm, différent de celui de l'acide vinyl phosphonique à 18,63 ppm. Les diffractions DRX de ce matériau montre une phase amorphe.

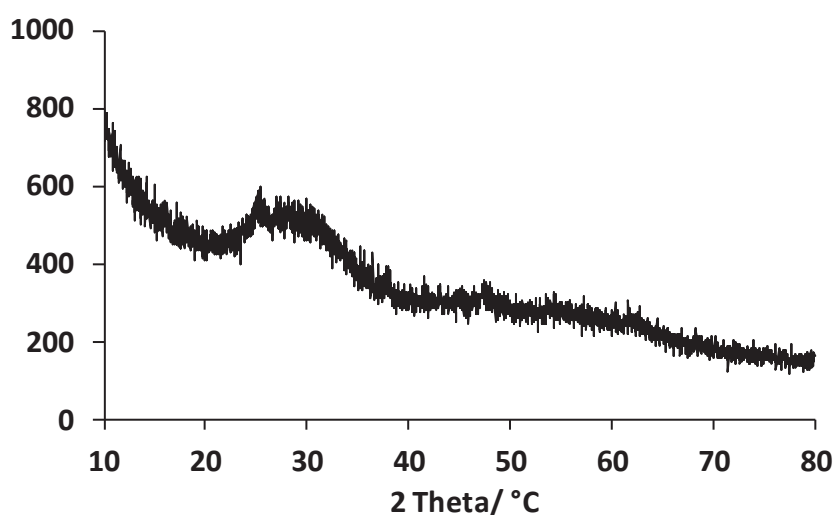


Figure 23 : Diffractogramme RX de (TiO₂)₉₀ (ZrO₂)₁₀ (AVP)₁

En comparant les spectres RMN du ³¹P de (TiO₂)₁₀₀(AVP)₁, (ZrO₂)₁₀₀(AVP)₁ et (TiO₂)₉₀(ZrO₂)₁₀(AVP)₁, on s'aperçoit que le nanomatériau mixte (TiO₂)₉₀(ZrO₂)₁₀(AVP)₁ présente un pic très large incluant les signaux RMN de ³¹P des deux nanomatériaux (TiO₂)₁₀₀(AVP)₁ et (ZrO₂)₁₀₀(AVP)₁ ce qui peut être expliqué par le fait que les ligands phosphonates sont liés au Ti et au Zr.

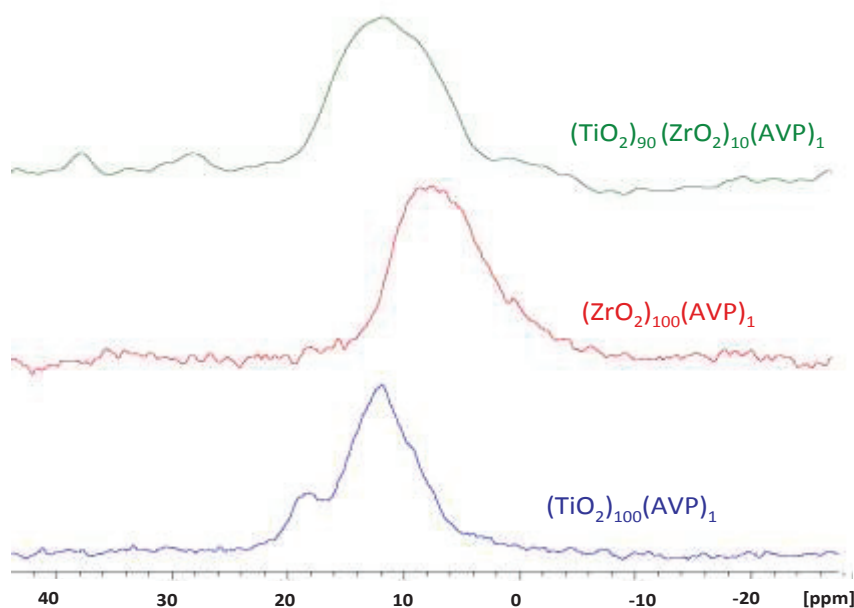


Figure 24 : Spectres RMN ^{31}P des nanomatériaux $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ et $(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$

Les analyses élémentaires réalisés sur $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ et $(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$ montrent que pour le matériau à base de zirconium, une perte de zirconium est observable, ce résultat peut être dû au fait que certaines espèces à l'état moléculaire ne précipitent pas au cours de l'étape d'hydrolyse. Par contre, quand on ajoute du titane, pour $(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$ les rapports Ti/P et Zr/P cibles ont des valeurs très proches des valeurs voulues (Tableau 6)

Tableau 6 : Analyses élémentaires des matériaux greffés $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$

Matériau	$(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$	$(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$
% Ti massique	-	35,8
% Zr massique	65,6	0,30
% P massique	0,41	8,92
(Ti/P) _{molaire}	-	76
(Zr/P) _{molaire}	53	10

II.3. Greffage de TiO_2 par postfonctionnalisation.

Notre stratégie de synthèse est basée sur la préparation de ligands phosphonates pour modifier des alcoxydes de titane qui après hydrolyse conduisent à des nanomatériaux hybrides portant les molécules phosphonates en surface. Nous avons également voulu étudier une autre voie de synthèse se basant sur la postfonctionnalisation de nanoparticules de TiO_2 préformées.

II.3.1. Post-greffage de TiO_2 pur par l'acide vinyl phosphonique :

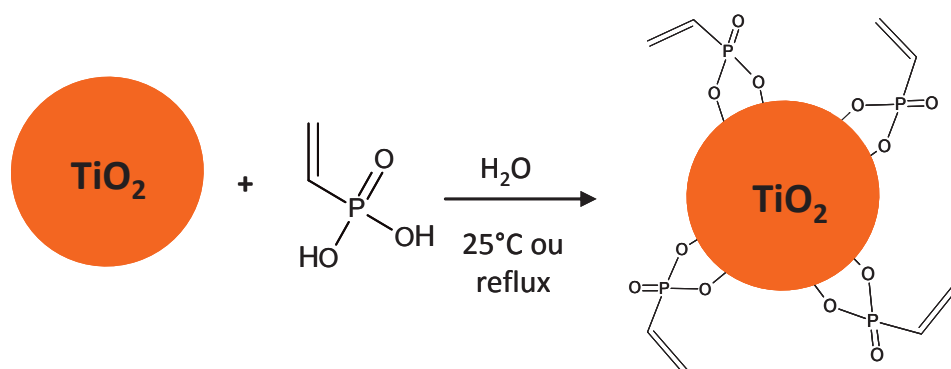


Figure 25 : Représentation de la postfonctionnalisation du TiO_2 pur par l'acide vinylphosphonique.

Le spectre du matériau $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ préparé par la méthode de post-fonctionnalisation (spectres bleus et rouges, figure 26) montre un nouveau pic par rapport au matériau préparé par le procédé sol-gel, ce pic sort vers 10,4ppm . L'intensité de ce pic est plus importante dans le cas de la préparation sous reflux. Ce pic peut être attribué à la formation de phosphonates de titane par comparaison avec le spectre de $(\text{TiO}_2)_1(\text{AVP})_2$ (en orange et jaune), où la plus forte concentration en acide favorise la formation des phosphonates de titane également (10,04ppm). Revenons au cas du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ préparé par post-fonctionnalisation ; la comparaison entre les deux spectres correspondants aux synthèses à 25°C ou à reflux, montre que dans le cas où la synthèse est réalisée à reflux, la formation de phosphonate de titane est importante (spectre rouge par rapport au bleu). Cette formation est probablement due à l'extraction d'atomes de Ti précipitant sous forme de phosphonates de titane.

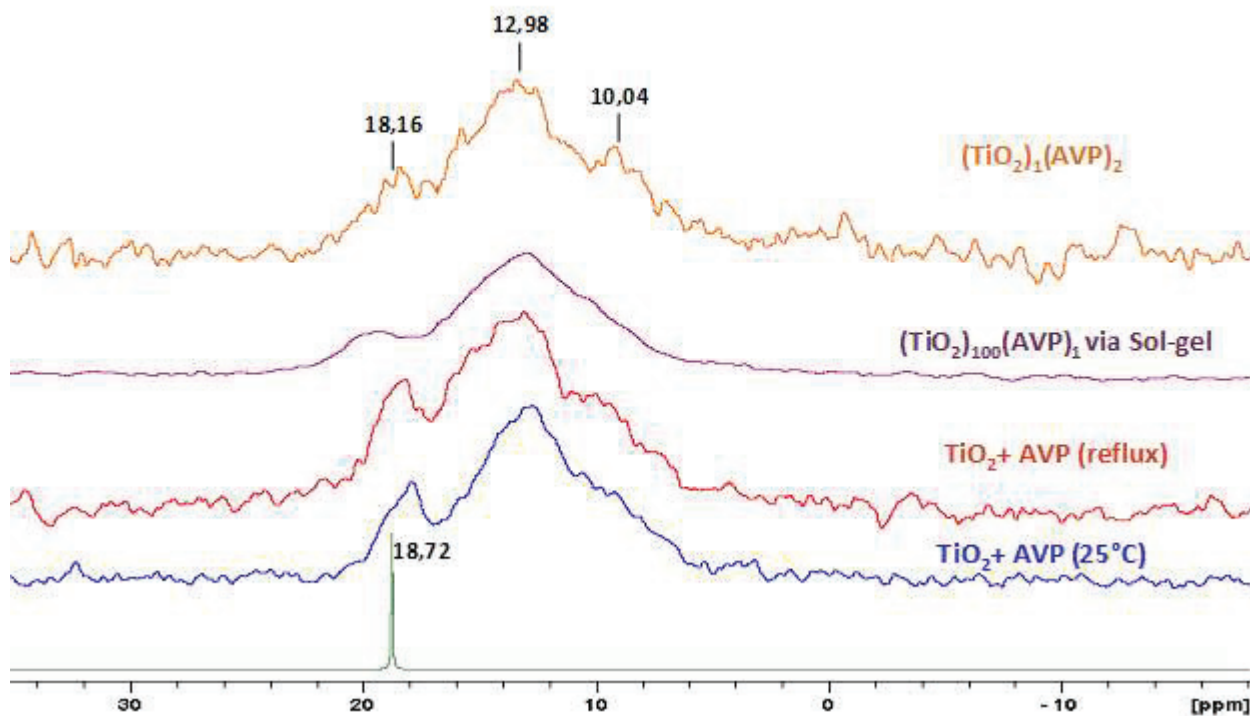


Figure 26 : Spectres RMN ^{31}P du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ par pré- et post-fonctionnalisation

II.3.2. Réaction d'aza-Michael en milieu hétérogène:

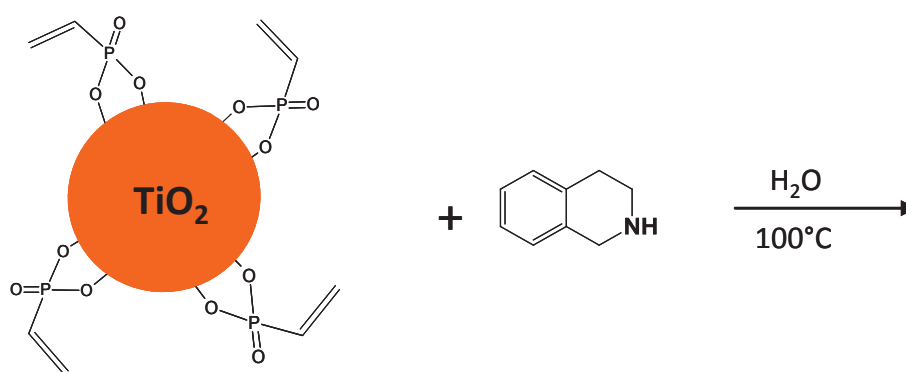


Figure 27 : Réaction d'aza-Michael entre la 1,2,3,4, tétrahydroisoquinoline et le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{VPA})$

Cette étape de fonctionnalisation se base sur la réalisation de la réaction d'Aza-Michael entre les amines déjà testées dans le chapitre II et les nanoparticules de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ avec des fonctions

vinyliques en surface. Cette voie de synthèse permettrait de simplifier la méthodologie de synthèse sans passer par la voie synthèse organique des esters et des acides phosphoniques.

Les mêmes conditions opératoires que la réaction en milieu homogène sont reprises sur les nanoparticules $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ mais en introduisant un léger excès de la tétrahydroisoquinoline. Après 45 min de réaction, la poudre est récupérée par centrifugation et séchée à 70°C. La RMN du ^{31}P met en évidence l'apparition d'un nouveau signal à 18,89ppm (spectre bleu, figure 28), ce signal est moins intense que celui à 12,38ppm. Pour mettre ce signal plus en valeur et pour comprendre s'il correspond à la réaction d'Aza-Michael en surface du matériau, il a été nécessaire de reprendre ce test pour une durée plus longue (24 heures). Dans le spectre correspondant (rouge), le pic à 18,89ppm devient plus important et le pic initial à 12,38ppm plus faible. En comparant ce résultat à celui issu de la préparation via le procédé sol-gel (spectre jaune), on aperçoit que les pics des deux produits pré- et post-fonctionnalisation sont assez similaires. Il reste un pic vers 12 ppm correspondant à des fonctions vinyliques, il semble donc que malgré l'excès en amine, la réaction ne soit pas totale.

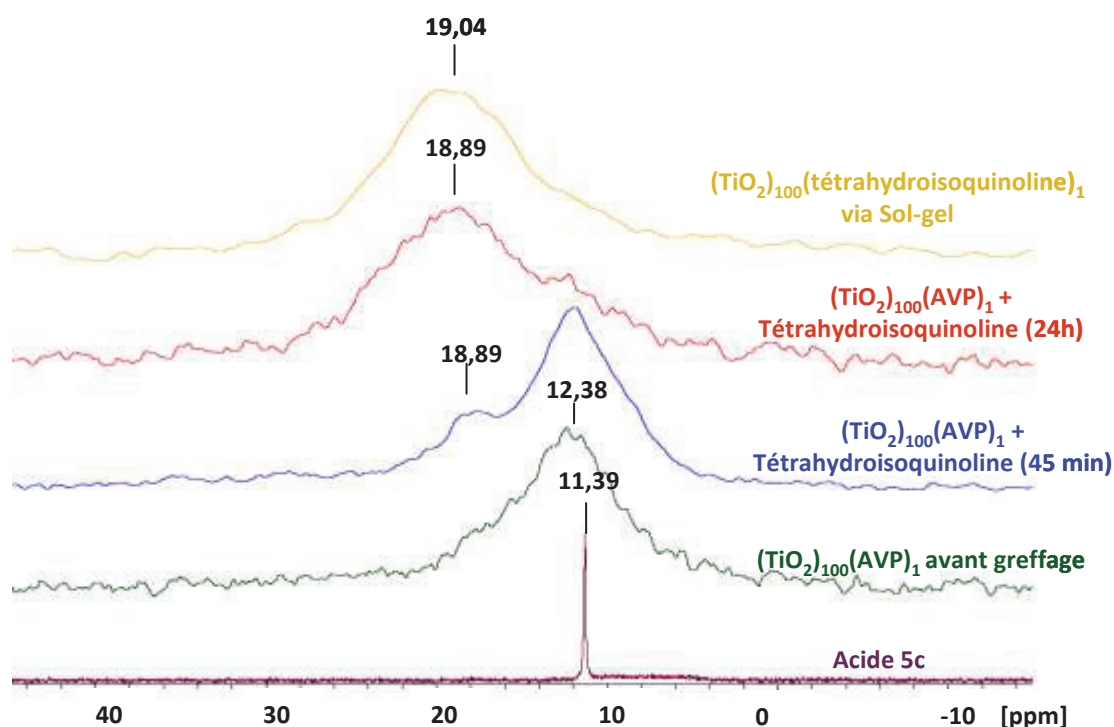


Figure 28 : Spectres RMN ^{31}P du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{tétrahydroisoquinoline})_1$ par pré- et post-fonctionnalisation

D'après ce qui précède, la méthode sol-gel est la plus sûre pour synthétiser des matériaux hybrides possédant un seul type de greffon, car le greffon phosphonate final est déjà introduit dans le complexe alcoxyde de titane à l'état moléculaire avant son hydrolyse en nanoparticules fonctionnalisées.

II.4. Synthèse des tissus greffés par l'acide vinyl phosphonique :

Comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'utilisation de ces nanomatériaux pour éliminer des HAP dans l'eau est délicate. En effet, la technique en batch nécessite une filtration ou une centrifugation efficace lors de leur récupération alors que l'élaboration de cartouches de chromatographie de type SPE pose des problèmes de colmatage et de vitesse de flux du fait de leur faible granulométrie. La problématique micro-polluant, traité dans ce projet, nécessite de travailler avec d'importantes quantités d'effluents et donc l'utilisation d'un flux dynamique élevé. Dans ce contexte, nous avons décidé de supporter nos nanomatériaux sur un support textile en polypropylène (PP). Ce choix s'explique par le fait que le PP a un coût très faible, c'est un support commercial de commodité. C'est également un support stable mécaniquement, souple, accessible sur de grande surface et qui ne présente pas de problèmes diffusionnels sous flux important.

Nous nous sommes donc procurés des échantillons de PP commercialisés par la société « CREAT », qui fait partie du groupe « Chargeurs-Interlining », localisée à Peronne en picardie. Différents PP étaient disponibles c'est-à-dire soit naturel soit activé en surface par des fonctions ammoniums ($-NR_2Cl$) ou carboxyliques ($-COOH$). Nous avons donc étudié au préalable la tenue mécanique (l'adhérence) de revêtements nanostructurés à base de TiO_2 sur ces différentes fibres.

II.4.1. Dépôt de TiO_2 sur les différents substrats en polypropylène:

La procédure de dépôt de nos nanomatériaux sur les géotextiles à base de polypropylène sera la suivante : Un morceau de masse déterminée de tissu à base de polypropylène soit vierge, soit activé par des fonctions- $COOH$ ou $-NR_2Cl$ est trempé pour 30 min dans une solution de $Ti(OiPr)_4$ de concentration 1M. Celui-ci est ensuite transféré dans de l'eau bouillante en présence de NR_4Br comme dans le cas des synthèses des nanopoudres. Le morceau de tissu est maintenu sous reflux pendant 3h et est ensuite lavé par l'eau et l'éthanol et séché à l'air pendant une 20 heures. Les tissus après dépôt ont été étudiés par imagerie MEB (figures 29). Les photos montrent que dans les mêmes conditions de dépôt, celui-ci est plus efficace lorsque le tissu est activé par des liaisons –

COOH (figure 29 D). Ceci peut s'expliquer par le fait que les fonctions -COOH réagissent avec la surface des nanoparticules et en particulier les fonctions -OH pour donner une liaison iono-covalente forte, impossible avec les deux autres textiles.

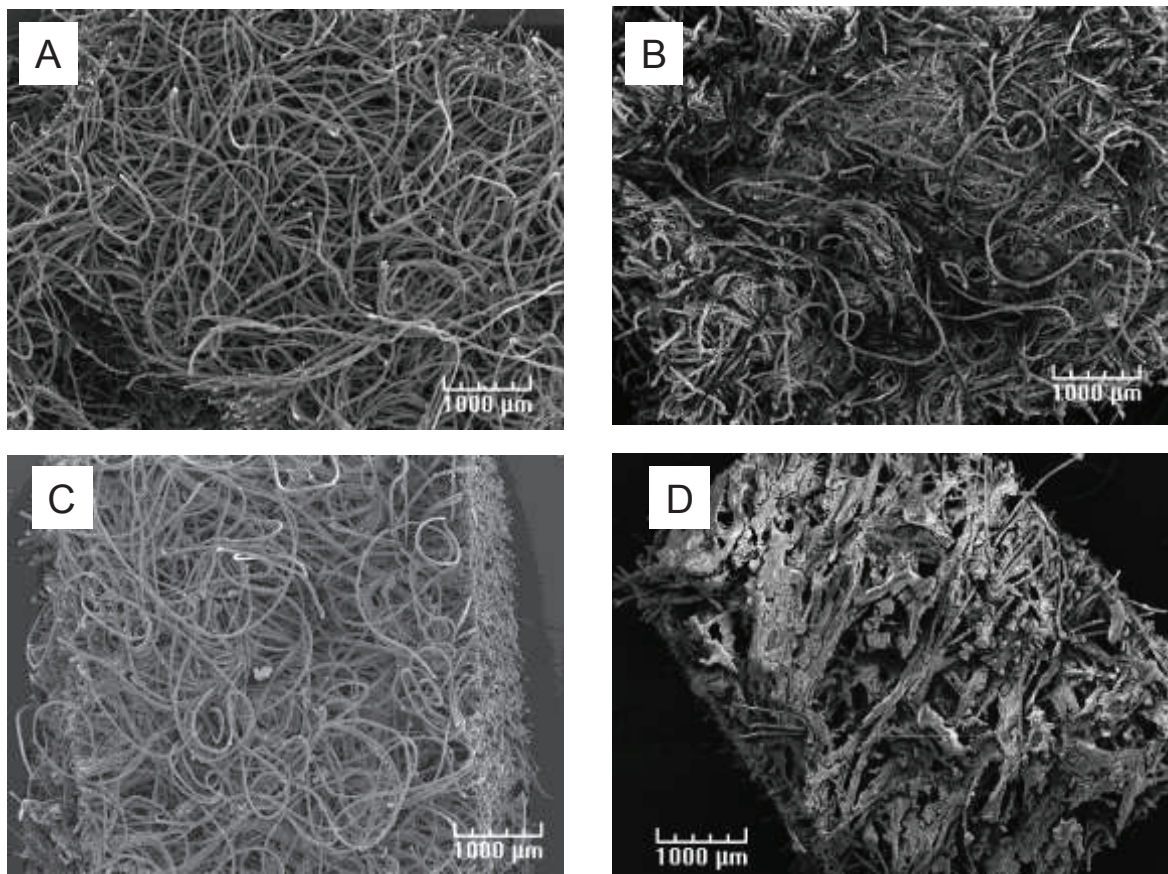


Figure 29: Images MEB de A) PP vierge et de dépôts de TiO_2 sur des supports B) PP vierge, C) PP- NR_2Cl et D) PP-COOH.

Le tissu activé par des fonctions -COOH apparaît donc comme le support de choix dans notre technologie et sera uniquement utilisé dans la suite de notre étude.

II.4.1.2. Dépôt de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ sur substrat polypropylène PP-COOH:

Le support textile ayant été sélectionné, il nous restait à vérifier la possibilité de déposer un revêtement hybride à partir d'une solution contenant un mélange $[\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)] + \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, pour un rapport Ti/P de 100, qui est préparée dans l'isopropanol anhydre à 0,2 M.

Dans le cas du polypropylène vierge (figure 30) et pour une concentration de 0,2M, le greffage du TiO_2 fonctionnalisé en surface est mis en évidence par imagerie MEB et par comparaison entre la

surface lisse avant le greffage et la surface rugueuse indiquant la présence des nanoparticules d'oxyde de titane. Néanmoins, le greffage paraît faible et non-homogène par absence d'interactions ou de liaisons fortes entre l'alcoxyde avant hydrolyse et le tissu.

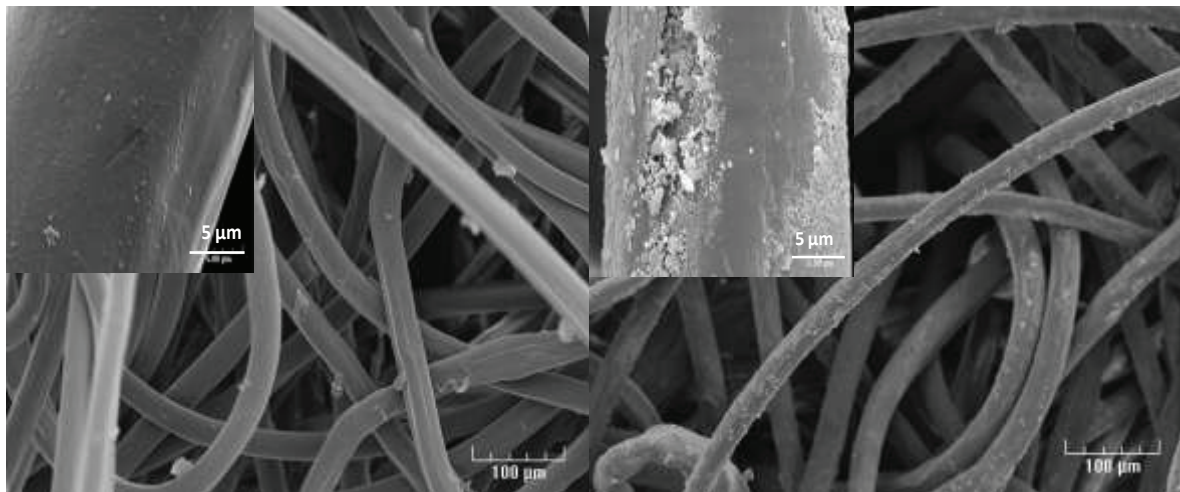
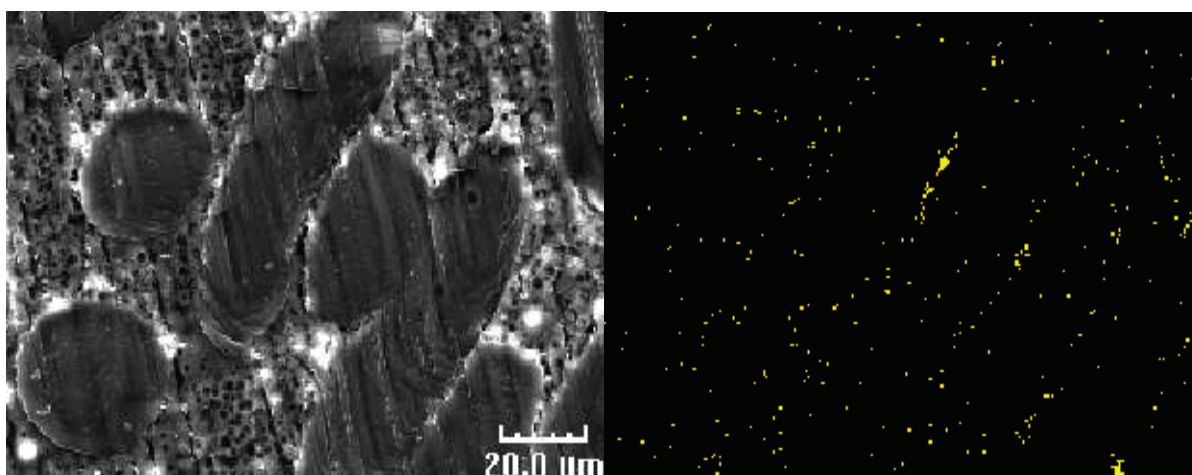


Figure 30 : a- Polypropylène vierge avant greffage b- Polypropylène vierge après greffage

Les photos MEB par inclusion (figures 31) confirme le fait que le taux de greffage n'est pas élevé et non-homogène sur l'ensemble du tissu, et que la couche de TiO_2 greffé entourant chaque fibre n'est pas importante en terme de quantité.



Figures 31 : a-Fibres de polypropylène incluses b-Distribution du TiO_2 à la surface des fibres

Dans les mêmes conditions de synthèse, un tissu de polypropylène (PP) carboxylique est greffé par $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ à 0,2M. Les clichés MEB de la figure 32 montrent que le PP carboxylique est mieux greffé que le polypropylène vierge, et cela en terme de quantité greffée et de répartition du TiO_2 sur tout le tissu.

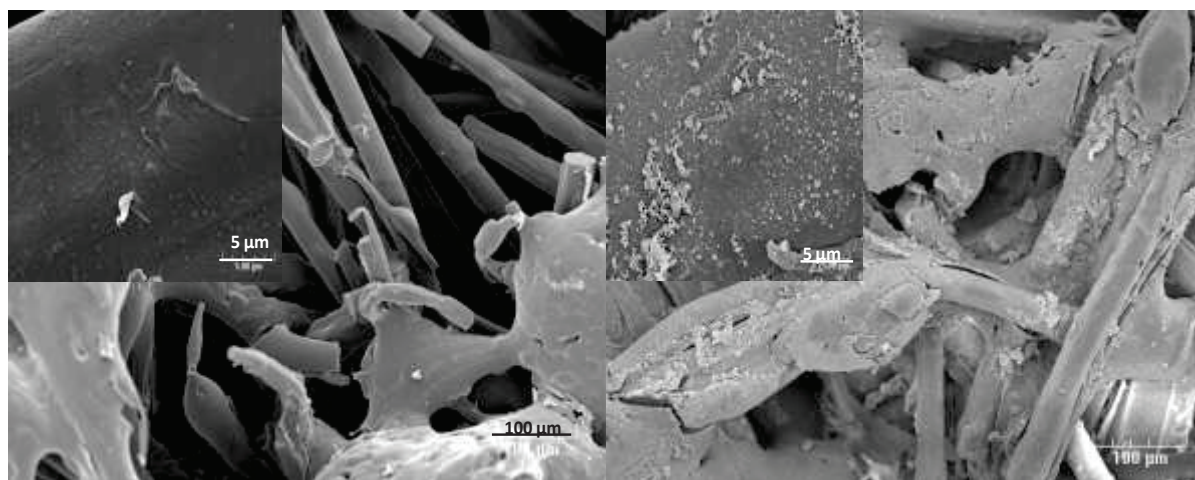


Figure 32 : a- PP carboxylique avant greffage b- PP carboxylique après greffage

Les photos MEB par inclusion du tissu greffé (figure 33) confirment un taux de greffage plus important et une homogénéité de la distribution de ces nanoparticules sur les surfaces des fibres du tissu. Les nanoparticules hybrides de TiO_2 en surface semblent être mieux fixées et mieux accrochées en surface. Cette fixation efficace qui induit donc une fonctionnalisation plus importante est donc due à la présence des fonctions carboxyliques en surface du tissu, permettant ainsi d'avoir des liaisons fortes soit avec les alcoxydes pendant la phase « trempage » du tissu dans la solution d'alcoxydes soit lors de la formation des nanoparticules.

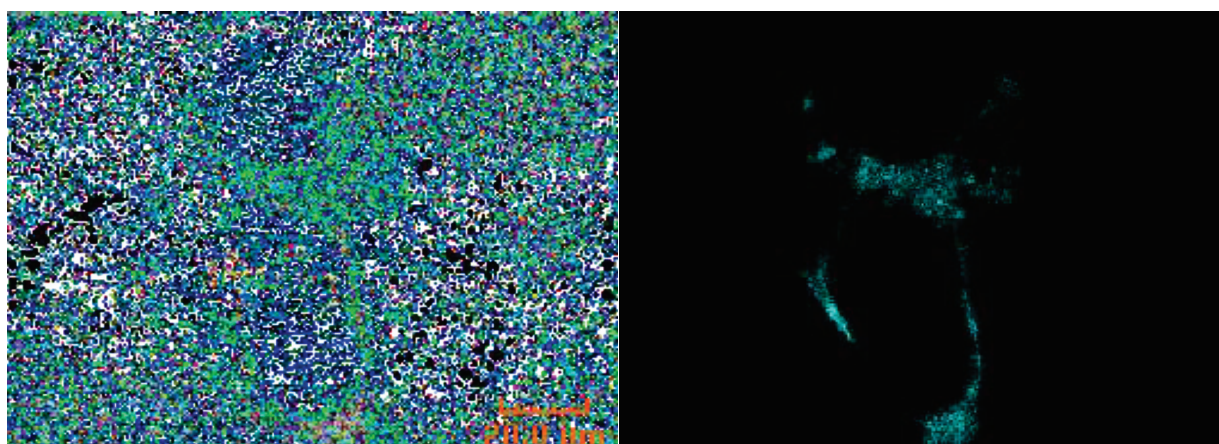


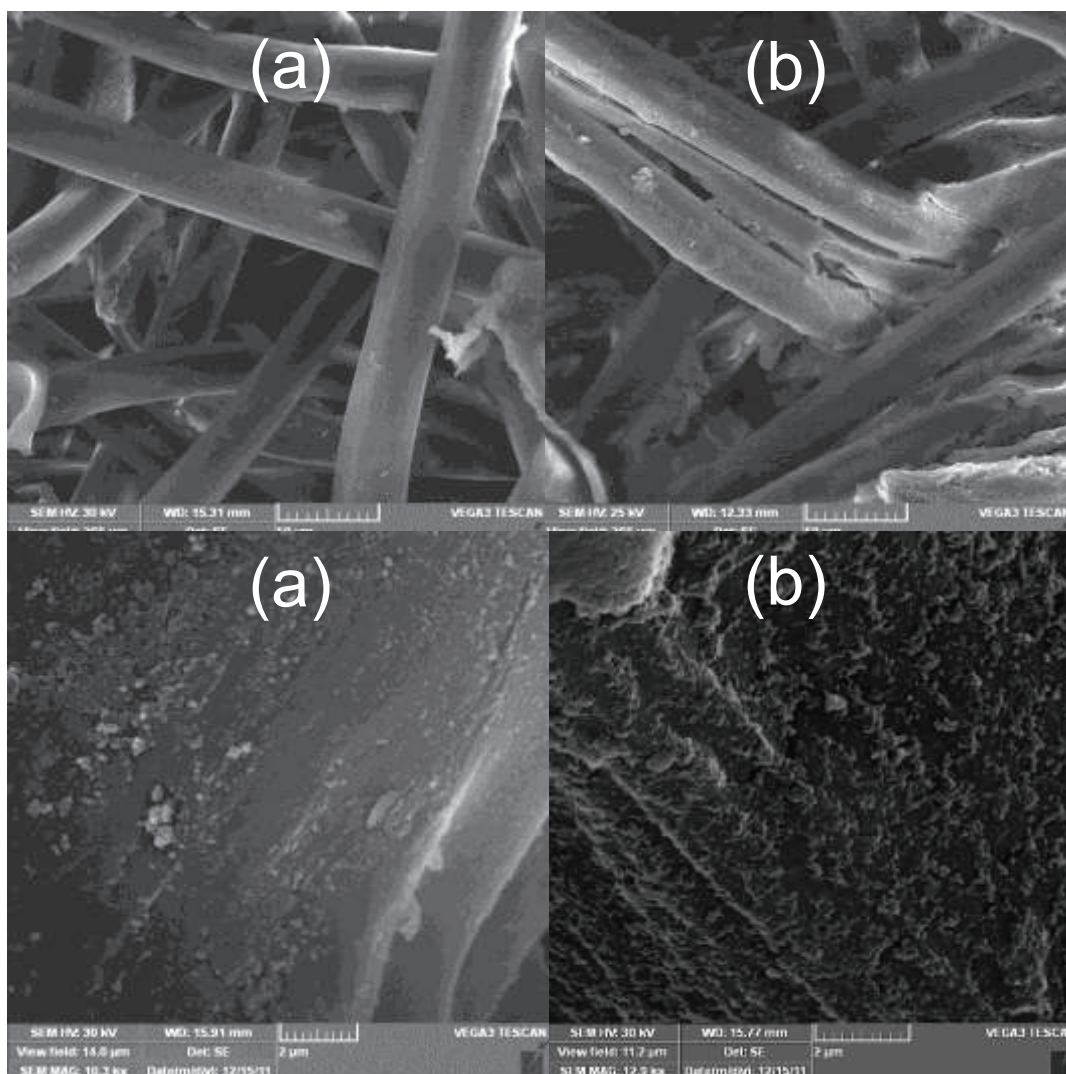
Figure 33: a-Fibres de PP carboxylique incluses b-Distribution du TiO_2 à la surface des fibres

II.4.3. Influence des paramètres de dépôts de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$

Pour répondre à cette question deux paramètres ont été étudiés sur la qualité du dépôt de $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ sur PP-carboxylique :

- Le temps de contact de trempage dans la solution d'alcoxydes
- La concentration de la solution d'alcoxydes

L'effet du facteur temps de contact entre le PP-carboxylique et la solution d'alcoxydes a été étudié dans le cas où $C_{\text{Ti}} = 0,1\text{M}$. Les analyses élémentaires montrent une augmentation du taux de greffage de 1,44 à 2,80 % en masse de TiO_2 par rapport au tissu pour un temps de contact respectivement de 30 min ou 18h. Cette augmentation a pu être confirmée par imagerie MEB. (Figures 34)



Figures 34: a- temps de contact=30 min b- temps de contact= 18h

L'objectif de ce greffage étant l'application de TiO_2 fonctionnalisé en surface sur des fibres de tissu afin de traiter de gros volumes d'effluents aqueux dans un temps court, cela impose un greffage qui n'empêche pas l'eau de passer à travers le tissu, donc un greffage qui ne bouche pas les espaces entre les fibres du tissu. Pour cela, plusieurs nanomatériaux composites à base de PP-COOH ont été élaborés avec des concentrations en alcoxyde de départ dans l'isopropanol de 0,1 ;

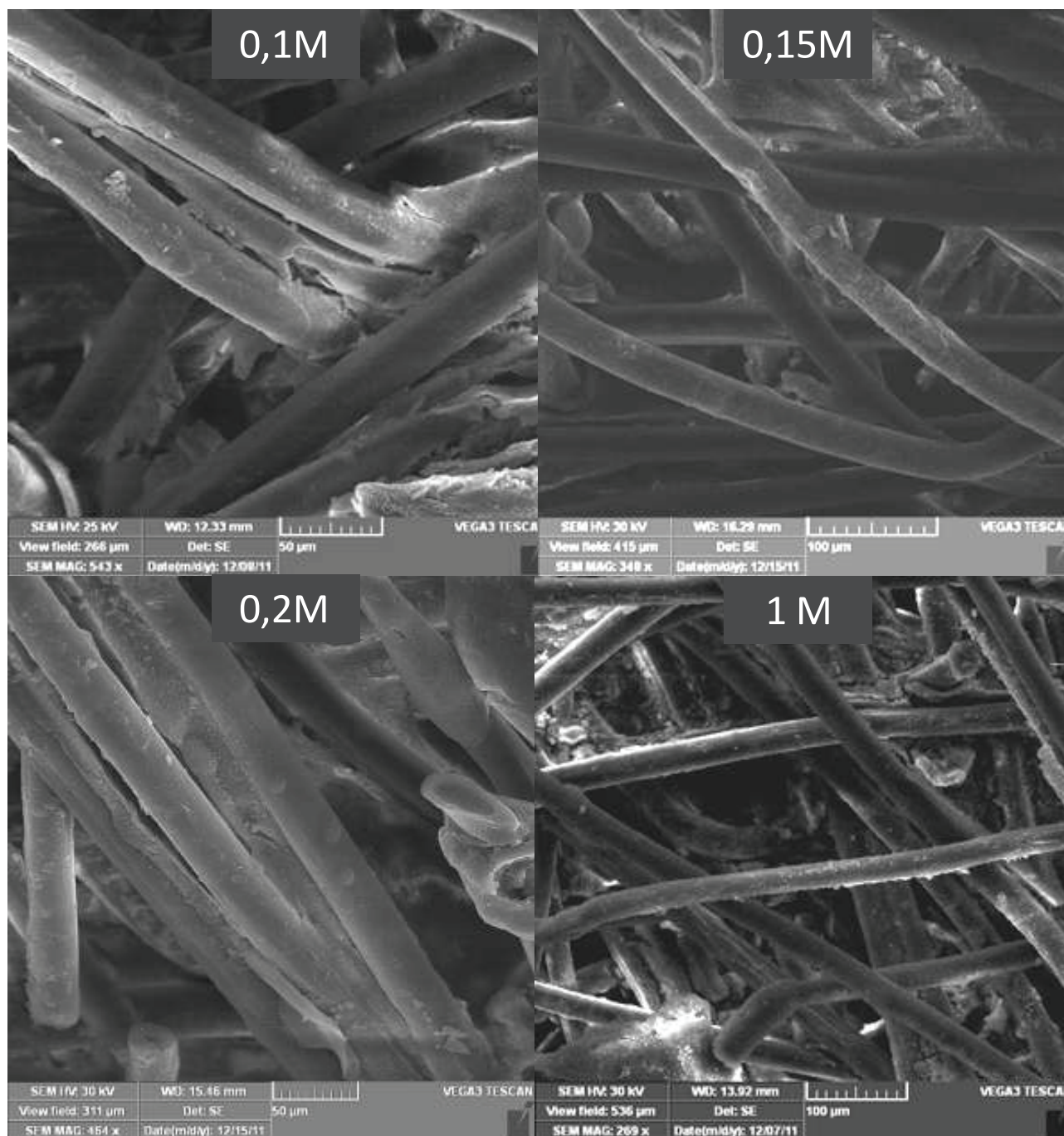


Figure 35 : Comparaison entre les clichés MEB à différentes concentrations en C_{Ti}

0,15 ; 0,2 et 1M pour un temps de contact de 30minutes. Durant l'étape de synthèse, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, une perte importante de TiO_2 solide en solution est constatée pour le tissu trempé dans la solution à 1M. Nous avons pu également observer une tenue mécanique médiocre pour ce dépôt qui s'accompagne de perte de solide dans le temps. Cette perte est négligeable voire nulle dans le cas où C_{Ti} est inférieure ou égale à 0,2 M. De plus, les clichés par imagerie MEB de l'ensemble des tissus après dépôt d'une solution de CTi inférieure ou égale à 0,2 M ne montrent pas un effet de colmatage des espaces entre les fibres, cette opération permet ainsi de couvrir les fibres sans boucher les « vides » entre elles. (Figure 36) Par contre, pour le matériau élaboré à partir d'une solution à 1M, on commence à apercevoir des agglomérats entre les fibres susceptibles de ralentir la diffusion de la phase aqueuse.

La figure 36 montre les caractéristiques du nanomatériau composite issu des conditions opératoires suivantes :

- $C_{\text{Ti}} = 0,2\text{M}$
- Temps de trempage= 30 minutes
- Fibre = PP-COOH

qui sera choisi comme matériau composite de référence pour les tests d'adsorption de HAP.

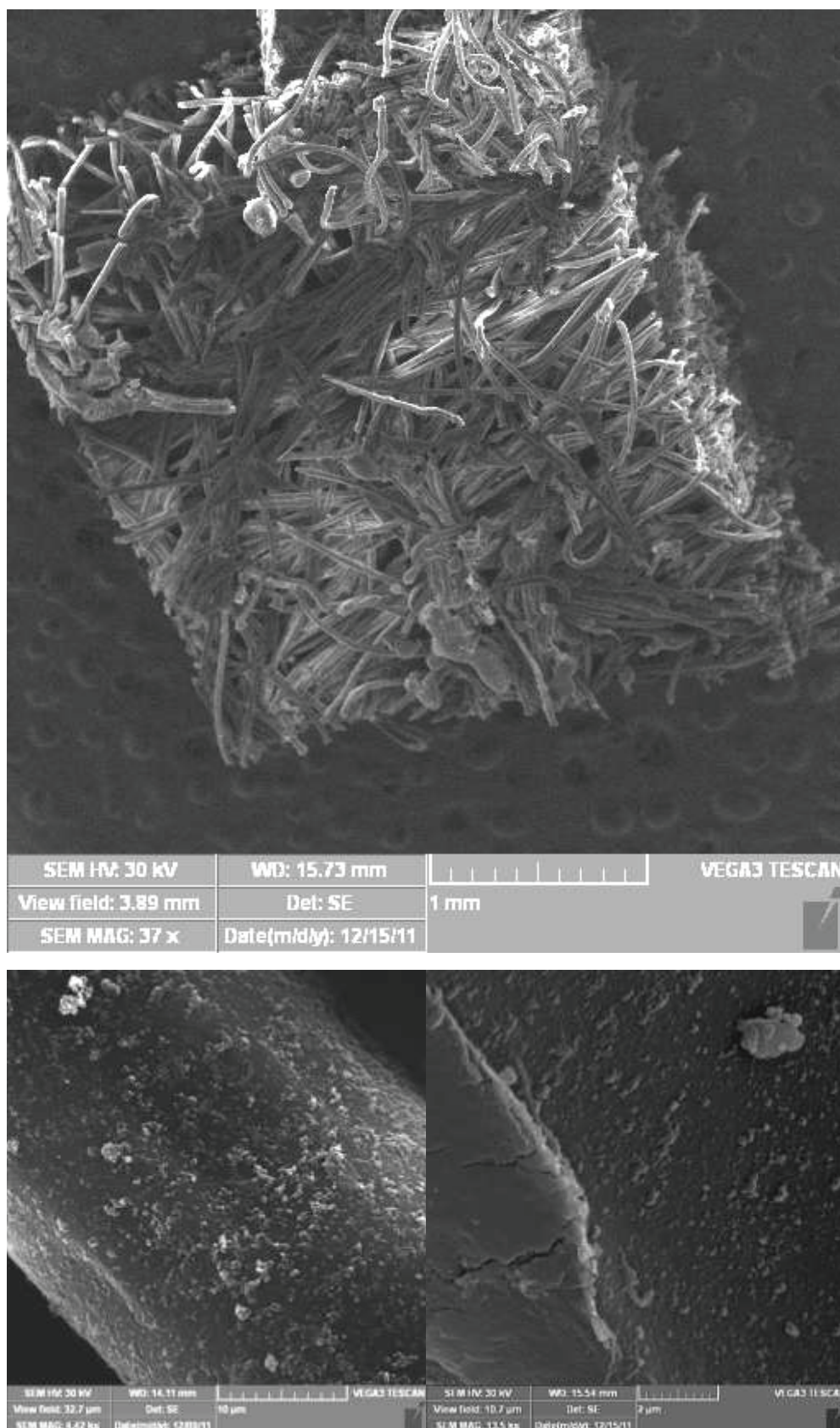


Figure 36 : Cliché MEB du tissu greffé en partant de $C_{Ti}=0,2M$

III. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons mis au point un procédé de synthèse par voie sol-gel de nanoparticules hybrides [TiO₂(phosphonate)] dont la partie inorganique est cristallisée sous la phase anatase et la partie organique est fortement liée à la surface des nanoparticules. Ce procédé consiste en la co-hydrolyse d'un mélange de précurseurs dans lequel, en faisant varier les quantités relatives des deux précurseurs, nous avons pu contrôler les degrés de fonctionnalisation de surface, et en variant la molécule organique en surface (acides phosphoniques synthétisés dans le chapitre II), nous avons pu préparer différents matériaux hybrides avec différents groupements fonctionnels en surface. Ceci a pu être prouvé par différentes techniques de caractérisation comme la spectroscopie infrarouge, les analyses thermogravimétriques, les analyses par adsorption-désorption d'azote et la RMN ³¹P. Tous les résultats obtenus prouvent qu'en augmentant la quantité relative du précurseur Ti₂(OiPr)₆(O₂)P(O)-R, la quantité en phosphonate du matériau hybride formé augmente et peut être contrôlé.

L'étude du mode de liaison des espèces phosphonates en surface des nanomatériaux fût un centre d'intérêt dans cette étude, mais les résultats obtenus n'ont pas permis de trancher de façon univoque. D'autres études en RMN sont en cours pour y parvenir.

Dans cette partie du travail, nous avons aussi préparé des textiles fonctionnalisés par de l'oxyde de titane hybride, afin d'avoir un support pour ces poudres permettant d'avoir une meilleure dispersion et de traiter ultérieurement de gros volumes d'eaux pour des temps courts. Ces textiles ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. Les clichés des textiles montraient que le polypropylène carboxylique est le meilleur support susceptible d'avoir un accrochage fort avec les nanoparticules sur les fibres et que ces nanocomposites préparés ne sont pas bouchés par greffage afin de faciliter ainsi leur utilisation pour le traitement de l'eau contaminée dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre suivant, tous ces nanomatériaux oxydes et composites seront évalués en tant qu'adsorbants pour les molécules de HAP dans l'eau.

IV. Partie expérimentale:

IV.1. Préparation des matériaux d'oxyde de titanes greffés par des composés phosphonés :

IV.1.1. Synthèse des alcoxydes de titane modifiés $\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})\text{-R}$:

1) $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, Synthèse du $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_5)]_m$:

Sous atmosphère inerte, 1,48 ml (4,9 mmol) de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ est dissous dans 10 ml de THF anhydre. Dans un autre schlenck, 272mg (2,5 mmol) de l'acide vinyl phosphonique sont ajoutés à 23 ml de THF anhydre. Sous atmosphère inerte, la solution d'acide vinyl phosphonique est ajoutée goutte à goutte à la solution de $\text{Ti}(\text{OR})_4$. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pour 18h. Après évaporation du solvant ; 1,62 g (rendement quantitatif par rapport au titane) de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_5)]_m$ ont été obtenus sous forme d'une huile brune.

Solubilité : soluble dans le THF à 20°C.

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3); δ ppm 6.25 – 5.7 (m, 3H); 5.05 – 4.3 (m, 6H); 1.45 – 1.06 (m, 36H).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3); δ ppm: 7,46

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{O}_9\text{PTi}_2$ C: 43,18, H: 8,15, Ti : 17,20, P : 5,56 ; trouvé C : 43,16, H: 8,15, Ti: 17,24, P : 5,50.

2) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, synthèse de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$:

De même, sous argon, 1,51 ml (5 mmol) de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ est dissous dans 6 ml de THF anhydre. Dans un autre schlenck, 395mg (2,5 mmol) de l'acide phényl phosphonique sont ajoutés sur 17 ml de THF anhydre. Sous atmosphère inerte, le contenu du deuxième schlenck est ajouté goutte à goutte au premier. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pour 18h. Après évaporation du solvant ; 1,76 g (rendement quantitatif par rapport au titane) de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m$ ont été obtenus sous forme d'une huile brune claire.

Solubilité : soluble dans le THF à 20°C.

RMN ^1H (250 MHz; CDCl_3); δ ppm: 7,9 – 6,8 (m, 5H); 5,14 – 4,23 (m, 6H); 1,45 – 1,06 (m, 36H).

RMN ^{31}P (101 MHz; CDCl_3); δ ppm: 9,70

Analyse élémentaire : calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_9\text{PTi}_2$ C: 47,54, H: 7,81, Ti : 15,79, P : 5,11; trouvé C: 47,54, H: 7,79, Ti : 15,82, P : 5,13.

3) R= CH₃CH₂NHCH₂C₆H₅, synthèse de [Ti₂(OiPr)₆(O₂)P(O)- CH₃CH₂NHCH₂C₆H₅]_m :

Sous atmosphère inerte, 0,216g (1 mmol) de l'acide C₆H₅CH₂NHCH₃CH₂(O)P(OH)₂ est dissout dans 20mL d'isopropanol distillé sous reflux dans un ballon Schlenk muni d'un réfrigérant à eau. Dans un second ballon Schlenk, on mélange 0,268g (2 mmol) d'isopropoxyde de titane dans environ 3mL d'isopropanol. Une fois l'acide phosphonique dissout, la solution d'acide dans l'isopropanol est transférée goutte à goutte vers le ballon Schlenk 2. Le mélange réactionnel est laissé sous reflux pendant 8h. Après évaporation du solvant, le produit est isolé et obtenu sous forme d'une huile de masse 0,74g (rendement quantitatif par rapport au titane).

Solubilité : Soluble dans l'isopropanol sous reflux. Non soluble dans le THF.

RMN ¹H (250 MHz; MeOD) ; δ ppm : 7,49 (m, 5H); 4,09 (m, 2H); 3,94 – 3,68 (m, 6H); 3,56 – 3,37 (m, 2H); 2,26 – 1,68 (m, 2H); 1.06 (dd, J = 5,9; 3,5 Hz, 36H).

RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃); δ ppm: 8,95

Analyse élémentaire : calculé pour C₂₇H₅₅O₉PTi₂ C: 48,81, H: 8,34, Ti : 14,41, P : 4,66, N : 2,12; trouvé C: 48,80, H: 8,36, Ti : 14,38, P : 4,61, N : 2,10.

4) R=CH₃CH₂N(CH₃)CH₂C₆H₅, synthèse de [Ti₂(OiPr)₆(O₂)P(O)-CH₃CH₂N(CH₃)CH₂C₆H₅]_m :

Sous atmosphère inerte, environ 0,229g (1 mmol) de l'acide C₆H₅CH₂N(CH₃)CH₂CH₂(O)P(OH)₂ est dissout dans 20mL d'isopropanol distillé sous reflux dans un ballon Schlenk muni d'un réfrigérant à eau. Dans un second ballon Schlenk, on mélange 0.268g (2 mmol) d'isopropoxyde de titane dans environ 3mL d'isopropanol. Une fois l'acide phosphonique dissous, la solution d'acide dans l'isopropanol est transférée vers le ballon Schlenk 2 à l'aide d'une canule. Le mélange réactionnel est agité sous reflux pendant 8h. Après évaporation de solvant, le produit obtenu est une huile orange de masse 0,77g (rendement quantitatif par rapport au titane).

Solubilité : Soluble dans l'isopropanol sous reflux. Non soluble dans le THF.

RMN ¹H (250 MHz; MeOD) ; δ ppm : 7,42 (m, 5H); 4,67 – 4,04 (m, 2H); 4,04 – 3,55 (m, 6H); 3,40 – 3,16 (m, 2H); 2,68 (d, J = 10.0 Hz, 2H); 1,98 (m, 2H); 1,65 – 0,90 (m, 36H).

RMN ³¹P (101 MHz; CDCl₃); δ ppm: 7.84

Analyse élémentaire : calculé pour C₂₈H₅₇O₉PTi₂ C: 49,5693, H: 8,4680, Ti : 14,1088, P : 4,5654, N : 2,0644 ; trouvé C: 49,5690, H: 8,4685, Ti : 14,1092, P : 4,5656, N : 2,0640.

5) $R=CH_3CH_2NHCH_2(C_6H_4)_2$, synthèse de $[Ti_2(OiPr)_6(O_2)P(O)-CH_3CH_2NHCH_2(C_6H_4)_2]_m$:

Sous atmosphère inerte, environ 0,29g (1 mmol) de l'acide $(C_6H_4)_2CH_2NHCH_2CH_2(O)P(OH)_2$ est dissout dans 20mL d'isopropanol distillé sous reflux dans un ballon Schlenk muni d'un réfrigérant à eau. Dans un second ballon Schlenk, on mélange 0,268g (2 mmol) d'isopropoxyde de titane dans environ 3mL d'isopropanol. Une fois l'acide phosphonique dissous, la solution d'acide dans l'isopropanol est transférée vers le ballon Schlenk 2 à l'aide d'une canule. Le mélange réactionnel est agité sous reflux pendant 8h. Après évaporation du solvant, le produit obtenu est une huile orange de masse 0,83g (rendement quantitatif par rapport au titane).

RMN 1H (250 MHz; MeOD); δ ppm: 8,27 – 7,97 (m, 1H); 7,97 – 7,70 (m, 2H); 7,70 – 7,12 (m, 4H); 4,67 – 4,34 (m, 2H); 4,16 – 3,70 (m, 2H); 3,42 (d, $J = 33.5$ Hz, 2H); 2,04 (dd, $J = 35,3$; 28,3 Hz, 2H); 1,38 – 0,64 (m, 36H).

Solubilité : Soluble dans l'isopropanol sous reflux. Non soluble dans le THF.

RMN ^{31}P (101 MHz; $CDCl_3$); δ ppm: 7,57

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{28}H_{57}O_9PTi_2$ C: 53,60, H: 7,90, Ti : 12,94, P : 4,18, N : 1,89 ; trouvé C: 53,55, H: 7,86, Ti : 12,97, P : 4,18, N : 1,89.

6) $R=CH_3CH_2N C_9H_{11}$, synthèse de $[Ti_2(OiPr)_6(O_2)P(O)-CH_3CH_2N C_9H_{11}]_m$:

Sous atmosphère inerte, environ 0,256g (1 mmol) de l'acide $C_9H_{11}CH_2NCH_2CH_2(O)P(OH)_2$ est dissout dans 20mL d'isopropanol distillé sous reflux dans un ballon Schlenk muni d'un réfrigérant à eau. Dans un second ballon Schlenk, on mélange 0,268g (2 mmol) d'isopropoxyde de titane dans environ 3mL d'isopropanol. Une fois l'acide phosphonique dissout, la solution d'acide dans l'isopropanol est transférée vers le ballon Schlenk 2 à l'aide d'une canule. Le mélange réactionnel est agité sous reflux pendant 8h. Après évaporation de solvant, le produit obtenu est une huile orange de masse 0,8g (rendement quantitatif par rapport au titane).

Solubilité : Soluble dans l'isopropanol sous reflux. Non soluble dans le THF.

RMN 1H (250 MHz; MeOD); δ ppm: 7,68 – 7,42 (m, 2H); 7,08 (dt, $J = 11,8, 9,0$ Hz, 2H); 4,45 (d, $J = 64,9$ Hz, 2H); 4,24 – 3,75 (m, 6H); 3,74 – 3,32 (m, 6H) ; 2,26 – 1,81 (m, 2H); 1,63 – 0,77 (m, 36H).

RMN ^{31}P (101 MHz; $CDCl_3$); δ ppm: 8,53

Analyse élémentaire : calculé pour $C_{28}H_{57}O_9PTi_2$ C: 50,37, H: 8,45, Ti : 13,84, P : 4,48, N : 2,02; trouvé C: 50,36, H: 8,49, Ti : 13,78, P : 4,50, N : 2,02.

IV.2. Synthèse des matériaux d'oxyde de titane greffés par les composés organiques synthétisés :

1) Co-hydrolyse de $X [Ti_2(OiPr)_6(O_3PC_2H_3)]_m + Yeq \text{ de } Ti(OR)_4$:

Dans un ballon de 250 ml ; $(X+Y)/10$ mmol de $N(nBu)_4Br$ sont introduits avec 100 ml d'eau distillée. La solution est ensuite chauffée à reflux (100 °C). X mmol de $Ti_2(OiPr)_6(O_3PC_2H_3)$ en solution à 0,165 mol/L en Ti dans le THF + Y mmol de $Ti(OiPr)_4$ sont mélangés dans un ballon shlenck et gardés sous agitation pour 15 min. La solution, d'aspect limpide est ensuite transférée directement à l'aide d'une canule dans la solution aqueuse à reflux. Il y a apparition immédiate d'un précipité blanc. Le reflux est maintenu pendant 3 h. Puis le mélange est refroidi à température ambiante, le solide blanc en suspension est centrifugé puis lavé à l'eau (V= 75ml) puis deux fois à l'éthanol (V= 75 ml). Le solide de couleur blanche obtenu est placé à 70°C pendant 18 h.

Une poudre blanche est obtenue, pesée et analysée par FT-IR, DRX et ATG. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau suivant pour chaque synthèse.

RMN ^{31}P : 13,99 ppm ; 19,29ppm.

DRX : phase anatase, taille moyenne de particules = 5 nm

Surface BET : Pour Ti: P= 100: 1, $S_{BET} = 269 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Pour Ti: P= 50: 1, $S_{BET} = 333 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Pour Ti: P= 200: 1, $S_{BET} = 310 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Ti :P (rapport molaire)	2 :1	25 :1	50 :1	75 :1	100 :1	125 :1	150 :1	200 :1
Nb de moles de $Ti_2(OiPr)_6(O_3PC_2H_3)$ (en mmol) ; X	6,711	0,165	0,165	0,165	0,165	0,165	0,165	0,165
Nb de moles de $Ti(OiPr)_4$ (en mmol), Y	0	3,81	7,95	6,05	8,11	10,21	12,26	16,4
Masse de de $N(nBu)_4Br$ (g)	0,216	0,128	0,267	0,200	0,267	0,334	0,400	0,534
Masse produit (g)	0,926	0,4	0.578	0,502	0.624	0,850	1	1.25
ATG (% organique) par rapport au TiO_2 pur	4,39	6,48	5,96	5,27	6,97	5,99	3,82	3,39

2) Co-hydrolyse de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)]_m + \text{Xeq de Ti(OR)}_4$:

Dans un ballon de 250 ml ; $(\text{X}+\text{Y})/10$ mmol de $\text{N}(\text{nBu})_4\text{Br}$ sont introduits avec 100 ml d'eau distillée. La solution est ensuite chauffée à reflux (100 °C) avec un chauffe-ballon.

Pour avoir un rapport molaire $\text{Ti}:\text{P} = 100:1$, $\text{X} = 0,207$ mmol de $\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)$ en solution à 0,207 mol/L en Ti dans le THF + $\text{Y} = 10,143$ mmol de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ sont mélangés dans un ballon shlenck et gardés sous agitation pour 15 min. Ce mélange est ensuite transféré directement dans la solution aqueuse bouillante. Le mélange est maintenu sous reflux pendant 3 heures. Le solide blanc obtenu est centrifugé puis lavé 15 min à l'eau ($\text{V} = 75\text{ml}$) puis deux fois à l'éthanol pendant 10 min chacune ($\text{V} = 75\text{ml}$). Le solide de couleur blanche recueilli est placé à 70°C pendant 18 h.

La poudre blanche obtenue est pesée et analysée par DRX, ATG ET RMN ^{31}P . Les résultats des DRX seront présentés dans la partie 'résultats et discussions'.

En ATG, la perte en masse d'organique par rapport à la perte de masse de l'oxyde de titane pur est égale à 6,71%.

RMN ^{31}P : 13,84 ppm ; 19,09ppm.

Surface BET: 285 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

3) Co-hydrolyse de $\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})-\text{R} + 98 \text{ eq de Ti(OR)}_4$, $\text{Ti}:\text{P} = 100:1$:

Pour $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$, et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N} \text{ C}_9\text{H}_{11}$ les alcoxydes hétéroleptiques de titane précédemment synthétisés sont dissous dans environ 20mL d'isopropanol. On prélève les quantités exactes de cette solution de concentration connue ainsi que d'isopropoxyde de titane pour avoir dans le produit final un équivalent d'acide pour 100 équivalents de Titane. Le mélange réactionnel est transféré dans un ballon contenant 150mL d'eau et une quantité de bromure de tétrabutyl ammonium de sorte à avoir un ratio $\text{Ti}:\text{NR}_4\text{Br} = 1:0,1$. Le milieu est agité sous reflux pendant 3heures, puis transféré dans deux godets de centrifugation. On centrifuge pendant 10min à 4000tr/min puis on élimine le surnageant. Le résidu solide est additionné à l'eau distillée puis centrifugé dans les mêmes conditions. Cette opération est ensuite répétée deux fois avec l'éthanol. Les solides ainsi obtenus sont séchés à l'étuve à 70°C pendant une nuit.

Les quatre matériaux sont caractérisés en DRX, une phase anatase est mise en œuvre. Une taille moyenne des cristallites est de 5 nm.

R= CH₃CH₂NHCH₂C₆H₅, RMN ³¹P δppm= 20,53;

R= CH₃CH₂N(CH₃)CH₂C₆H₅, RMN ³¹P δppm= 18,08;

R= CH₃CH₂NHCH₂(C₆H₄)₂, RMN ³¹P δppm= 18,09;

R= CH₃CH₂NC₉H₁₁, RMN ³¹P δppm= 18,24;

IV.2. Synthèse des matériaux d'oxyde de zirconium greffés par l'acide vinylphosphonique :

IV.2.1.Synthèse de l'alcoxyde de zirconium Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄ modifié par l'acide vinyl phosphonique :

1) Rapport de Zr : P = 2 :1, 50:1 et 25 :1

108mg (1mmol) de l'acide vinyl phosphonique est dissous dans 20 ml de THF anhydre. Dans un autre schlenck, ajouter 0,935g (2mmol) de n-propoxyde de zirconium à 5 ml de THF. La solution acide est ajoutée goutte à goutte à la solution de n-propoxyde de zirconium. Un précipité blanc se forme dès l'ajout de la première goutte. Aucune caractérisation n'a été réalisée parce que c'est une solution limpide que l'on désire.

Pour le rapport 50 :1, 0,054 g de l'acide vinyl phosphonique sont ajoutés à 20ml de THF. 8,18g de n-propoxyde de zirconium sont ajoutés à 5 ml de THF.

Pour le rapport 25 :1, 0,108 g de l'acide vinyl phosphonique sont ajoutés à 20ml de THF. 8,18g de n-propoxyde de zirconium sont ajoutés à 5 ml de THF.

2) Rapport de Zr : P = 100:1

Ajouter 10,8mg (0.1mmol) de l'acide vinyl phosphonique à 20 ml de THF sec. Dans un autre schlenck, ajouter 3,275g (10mmol) de n-propoxyde de zirconium à 5 ml de THF. Ultérieurement, ajouter le contenu du premier schlenck sur le deuxième goutte à goutte. On obtient une solution limpide. Cette solution est maintenue sous agitation à température ambiante pour 72h. Le solvant est éliminé par évaporation et le produit est une huile transparente. Cette huile est caractérisée par RMN ¹H et RMN ³¹P.

RMN ¹H (250 MHz, MeOD) δ ppm : 6,8-5,75 (m, 3H), 3,75-3,35 (m, 12H), 1,65-1,4 (m, 12H), 1,2-0,75 (t, 18H).

RMN ³¹P (101 MHz, CDCl₃): δ ppm: 17,84.

IV.2.2.Synthèse des matériaux d'oxyde de zirconium greffés par l'acide vinyl phosphonique :

Dans un schlenck, procéder de la même manière que la *partie i* pour la synthèse de l'alcoxyde modifié avec un rapport de Zr :P=100 :1, mais sans évaporer le solvant. Dans un ballon de 500ml, mettre 200ml d'eau distillée avec 0.1eq de NR₄Br par rapport au Zr, soit 322mg (0,1mmol) de NR₄Br, et mettre sous reflux. Le contenu du schlenk est transféré dans le ballon et le mélange réactionnel est maintenu sous reflux pendant 5h. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et le précipité blanc obtenu est lavé une fois par l'eau pour 10min et deux fois par l'éthanol pendant 10min. Et finalement le produit est séché dans l'étuve à 70°C pendant la nuit. Une poudre blanche de masse 2,64g est obtenue.

RMN ³¹P : 7,68 ppm.

DRX : amorphe

IV.2.3.Synthèse des matériaux d'oxyde mixte de zirconium et de titane greffés par l'acide vinyl phosphonique :

En premier temps, on a effectué la synthèse d'un alcoxyde mixte (Ti et Zr) modifié par l'acide vinyl phosphonique. 0,054 mg (0,5mmol) de l'acide vinyl phosphonique sont ajoutés à 18 ml de THF sec. 1,635 (5mmol) de n-propoxyde de zirconium sont ajoutés à 5 ml de THF. Ensuite, 12,79 g (45mmol) de Ti(O_iPr)₄ sont ajoutés à la dernière solution. La première solution est ajoutée goutte à goutte à la deuxième, ce mélange est maintenue sous agitation pendant 18h. Une solution limpide est obtenue. Dans un ballon de 500ml, mettre 200ml de l'eau distillée avec 0,1eq de NR₄Br par rapport au Zr et de Ti, soit 1,611 g (5 mmol) de NR₄Br, et mettre sous reflux. La solution contenant l'alcoxyde mixte modifié est transférée dans le ballon et le mélange réactionnel est maintenu sous reflux pendant 5h. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et le précipité blanc obtenu est lavé une fois par l'eau pour 10min et deux fois par l'éthanol pendant 10min. Et finalement le produit est séché dans l'étuve à 70°C pendant la nuit. Une poudre blanche de masse 10,181 est obtenue.

RMN ³¹P : 11,73 ppm.

DRX : amorphe

IV.3. Synthèse des tissus fonctionnalisés par l'acide vinylphosphonique :

IV.3.1. Préparation de la solution mère de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ dans le THF, rapport Ti :P=2 :1 :

1,28 g (4,53 mmol) d'isopropoxyde de titane est ajouté à 29,19 ml de THF. 272 mg (2,5mmol) de l'acide vinyl phosphonique est ajouté à 5,37 ml de THF. La deuxième solution est ajoutée à la première goutte à goutte sous atmosphère inerte, une solution limpide de concentration de 0,0692 M en P et 0,125M en Ti est obtenue.

ii- Préparation de la solution de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ dans l'isopropanol, C=0,1 M :

0,8 ml de la solution de la solution mère déjà préparée est ajouté à 1,39 g d'isopropoxyde de titane dans 50ml d'isopropanol. Une solution limpide est obtenue.

iii- Préparation de la solution de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ dans l'isopropanol, C=0,15 M :

1,2 ml de la solution de la solution mère déjà préparée est ajouté à 2,08 g d'isopropoxyde de titane dans 50ml d'isopropanol. Une solution limpide est obtenue.

iv- Préparation de la solution de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ dans l'isopropanol, C=0,2 M :

0,8 ml de la solution de la solution mère déjà préparée est ajouté à 2,78 g d'isopropoxyde de titane dans 50ml d'isopropanol. Une solution limpide est obtenue.

v- Préparation de la solution de $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_3)]_m$ dans l'isopropanol, C= 1 M :

4 ml de la solution de la solution mère déjà préparée est ajouté à 6,95 g d'isopropoxyde de titane dans 50ml d'isopropanol. Une solution limpide est obtenue.

IV.3.2. Préparation du tissu greffé à partir de la solution à C= 0,1M, durée de trempage=30min :

Le tissu utilisé pour cette synthèse est le polypropylènegarboxylique. La méthodologie de synthèse pour faire un dépôt de TiO_2 modifié par l'acide vinylphosphonique sur ce tissu est la suivante :

- Immerger un morceau de tissu de masse connue dans la solution à $C_{\text{Ti}}=0,1\text{M}$ pour une durée déterminée.
- Dans un ballon bicol de 100ml, ajouter 100mg de NR_4Br à 70 ml de l'eau et mettre cette solution sous reflux.
- Introduire ensuite le morceau de tissu dans ce ballon et laisser sous reflux pendant 3h.

Analyses élémentaires : % massique en TiO_2 = 1,44%

IV.3.3. Préparation du tissu greffé à partir de la solution à $C_{Ti}= 0,1M$, durée de trempage=18h :

La même procédure que précédemment en partant d'une solution à $C_{Ti}=0,1M$ mais en trempant le tissu pour 18h. Analyses élémentaires : % massique en $TiO_2= 2,8\%$

1. Préparation du tissu greffé à partir de la solution à $C_{Ti}= 0,15M$, durée de trempage=30 min

La même procédure que précédemment en partant de la solution à $C_{Ti}=0,15M$ mais en trempant le tissu pour 30 min Analyses élémentaires : % massique en $TiO_2= 2,3\%$

2. Préparation du tissu greffé à partir de la solution à $C_{Ti}= 0,2M$, durée de trempage=30 min

La même procédure que précédemment en partant de la solution à $C_{Ti}=0,2M$ mais en trempant le tissu pour 30 min Analyses élémentaires : % massique en $TiO_2= 2,64\%$

3. Préparation du tissu greffé à partir de la solution à $C_{Ti}= 1 M$, durée de trempage=30 min

La même procédure que précédemment en partant de la même solution à $C_{Ti}=1M$ mais en trempant le tissu pour 30 min. Cette préparation s'accompagne de la préparation de beaucoup de TiO_2 dans la phase aqueuse. Analyses élémentaires : % massique en $TiO_2= 7,3\%$

V. Références

- [1] Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1153.
- [2] Mutin, P. H.; Lafond, V.; Popa, A. F.; Granier, M.; Markey, L.; Dereux, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5670.
- [3] Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3761.
- [4] Daniele, S. ; Hubert-Pfalzgraf, L.G. WO2007/017586
- [5] Rahal, R.; Daniele, S.; Hubert-Pfalzgraf, L. G.; Guyot-Ferreol, V.; Tranchant, J. F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 980.
- [6] Mendez, V.; Caps, V.; Daniele, S. *Chem. Comm.* **2009** 3116-3118
- [7] Rahal, R.; Daniele, S.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M. *Chem. Lett.* **2007**, 1364-1365.
- [8] Chen, L. X.; Rajh, T.; Wang, Z.; Thurnauer, M. C.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10688.
- [9] Bragg, L.; Claringbull, G. F. *Crystal Structures of Minerals*; G. Bell & Sons Ltd.: London, **1965**.
- [10] Brodard-Severac, F.; Guerrero, G.; Maquet, J.; Florian, P. ; Gervais, C. ; Mutin, P.H., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5191.
- [11] Osegovic, J.P. ; Drago, R. S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 147.
- [12] Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F. G.; Reven, L. *Langmuir* **1996**, *12*, 6429-6435.
- [13] Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4367-4373.
- [14] Pawsey, S.; Yach, K.; Reven, L. *Langmuir* **2002**, *18*, 5205-5212.
- [15] Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1268-1272.
- [16] Guerrero, G.; Chaplais, G.; Mutin, P. H.; Le Bideau, J.; Leclercq, D.; Vioux, A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *628*, CC6.6.1-CC6.6.6.
- [17] Frantz, R.; Durand, J.-O.; Lanneau, G. F.; Jumas, J.-C.; Olivier- Fourcade, J.; Cretin, M.; Persin, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1088-1093.
- [18] Babonneau, F. *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1065-1071.
- [19] Babonneau, F.; Toutou, C.; Gave'riaux, S. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 553-556.
- [20] Gervais, C.; Babonneau, F.; Smith, M. E. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1971-1977.
- [21] Randon, J.; Blanc, P.; Paterson, R. *J. Membr. Sci.* **1995**, *98*, 119-129.
- [22] Coast, R.; Pikus, M.; Henriksen, P. N.; Nitowski, G. A. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1996**, *10*, 101-121.

Chapitre IV:

Tests d'adsorption des HAP

Chapitre IV: Tests d'adsorption des HAP

I. Introduction	145
I. 1. Extraction en phase solide (SPE)	145
I. 2. Choix du support solide.....	146
II. Résultats et discussions :	147
II.1. Tests d'adsorption sur cartouches SPE :	147
II.1.1. Tests d'adsorption par SPE sur le TiO_2 greffé par AVP avec différents rapports Ti/P :	147
II.1.2. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés :	149
II.1.3. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés mélangés avec la silice :	152
II.2. Tests d'adsorption en batch.....	154
II.2.1. Cinétique d'adsorption pour le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$	155
II.2.2. Cinétique d'adsorption pour $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$	160
II.2.3. Cinétique d'adsorption pour $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$	162
II.2.4. Cinétique d'adsorption pour $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$	165
II.2.5. Cinétique d'adsorption pour $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$:	167
II.2.6. Cinétique d'adsorption pour $(\text{ZrO}_2)_{90}(\text{TiO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$:	169
II.2.7. Cinétique d'adsorption sur le tissu PP-COOH greffé par $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ à 0,2M :	172
II.2.8. Comparaison des performances d'adsorption des différents nano-composites :	173
II.3. Comparaison du pouvoir adsorbant par rapport à des adsorbants commerciaux.....	176
II.4. Etude de recyclabilité des matériaux :	177
III. Conclusion	180
IV. Partie expérimentale :	183
V. Références.	187

I. Introduction

Comme décrit dans l'introduction bibliographique, il existe différentes méthodes de traitement et d'élimination de polluants organiques dans l'eau. La plupart basées sur la dégradation de ces composés organiques (HAP, POP, pesticides) soit par oxydation, photo-oxydation, par adsorption sur charbon actif et des argiles, par nanofiltration ou microfiltration ou par extraction en phase liquide ou en phase solide (SPE). Nous nous sommes intéressés à « l'extraction en phase solide » (SPE), une méthode où le charbon actif ne connaît pas de concurrence et qui mérite un développement plus avancé en raison de son applicabilité aux polluants présents en faibles quantités. Les matériaux hybrides élaborés dans le chapitre III vont servir d'adsorbants d'extraction pour les HAP dans l'eau par SPE et par batch pour estimer leur efficacité, leur sélectivité et leur recyclabilité. La compacité élevée des cartouches SPE préparées a provoqué des temps d'élution très long, et des problèmes de mise en œuvre de ces tests d'extraction, ce qui nous a poussés à utiliser une méthodologie d'extraction sous forme de batchs simples pour les nanopoudres et les nanomatériaux composites à base de tissu. Cette technique a permis d'établir des cinétiques d'adsorption et de montrer l'impact de la fonctionnalisation de surface sur les performances de nos matériaux.

1. Extraction en phase solide (SPE)

L'extraction en phase solide est une méthode dérivée des techniques de chromatographie préparative permettant d'extraire des polluants organiques du milieu aqueux. Elle est apparue à la fin des années 1960 et connaît continuellement des développements considérables en raison de la demande croissante d'avoir des adsorbants avec de bon pouvoir d'extraction pour diverses applications dont la purification de l'eau.

Contrairement aux autres méthodes, l'extraction en phase solide est simple, peu coûteuse et normalement facile à mettre en œuvre. La sélectivité et l'affinité des supports peuvent être modifiées en fonction des composés cibles ce qui conduit à des taux d'extraction élevés. Dans la plupart des cas, un ligand ou agent chélatant immobilisé sur un support solide exerce un effet de rétention sur une famille des composés ce qui donne à cette technique une grande sélectivité, notamment pour l'extraction d'éléments à l'état de traces en milieu aqueux.^[1,2]

Cependant, cette méthode peut présenter des inconvénients tels que:

- L'élimination incomplète des polluants: elle est généralement due à un problème d'affinité entre les couples analyte/support et interférents/support (affinités trop proches), ou bien à des problèmes de saturation soit par l'analyte lui-même ou bien par les divers constituants déjà présents dans le milieu autres que les molécules cibles.

- Un faible taux de rétention des polluants: Même avec un choix judicieux du support, la mauvaise application de la procédure de conditionnement et/ou une élution incomplète peuvent être à la base d'une mauvaise rétention ;

- Une non reproductibilité pouvant provenir de la matrice (pH, espèces ioniques) ou de l'application de la procédure (débit de la phase mobile, temps de séchage et d'élution etc..).

Généralement, de simples modifications de la procédure (ajustement de pH, rinçage supplémentaire, facteurs d'élution) permettent de s'affranchir de ces problèmes.

Cette technique met en jeu des interactions entre un support solide et une phase liquide renfermant les analytes à l'état des traces. Des lavages préliminaires du support sont nécessaires afin d'éliminer les contaminants éventuellement présents sur le support et l'air piégé dans les pores et permettent de favoriser les échanges avec l'adsorbant par mouillage du support et solvation des groupements fonctionnels. Après lavage du support solide, la solution à analyser est percolée à travers la cartouche qui renferme l'adsorbant. C'est au cours de cette étape que les analytes seront retenus sélectivement par le support solide.

Enfin, les analytes sont élués par l'ajout d'un solvant convenablement choisi ou par un mélange de solvants en jouant sur les interactions entre la phase solide et les analytes.

L'adsorption des analytes est un phénomène de surface par lequel les analytes vont être retenus à la surface de l'adsorbant selon des interactions plus ou moins fortes. Elles peuvent être physiques ou chimiques:

- Adsorption physique: ce mécanisme sera facilement réversible car les interactions mises en jeu sont des liaisons faibles (forces de Van der Waals, π -stacking, ...).

- Adsorption chimique: qui aboutit à la formation de liaisons chimiques ioniques ou covalentes entre l'analyte et le support solide.^[3]

2. Choix du support solide.

De nombreux supports peuvent être utilisés en extraction en phase solide.^[4] Le choix du support solide est défini par un certain nombre de caractéristiques physiques et chimiques. On cite comme

propriétés physiques: la porosité, le volume poreux, la surface spécifique, la stabilité thermique et mécanique qui agissent sur le pouvoir séparateur. L'hydrophilie, la stabilité chimique du support vis-à-vis des solutions acides ou basiques et des solvants organiques et la nature chimique du groupement greffé sont les principales propriétés chimiques qui influencent le choix du support. Dans la littérature, différentes phases solides sont utilisées pour l'élimination de contaminants dans l'eau, elles sont classées selon la nature du support inorganique ou support organique. On peut citer comme supports inorganiques: les silices classiques et greffées,^[5,6] les oxydes métalliques (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO).^[7] Comme support organique, on trouve le charbon actif,^[8,9] les polymères naturels^[10,11] (cellulose, chitosane) ou synthétiques.^[1,12]

Au laboratoire, dans le cadre de ce projet de thèse, nous sommes intéressés au piégeage des HAP en milieu aqueux par les matériaux hybrides inorganique/organique, dont le pouvoir de rétention peut être modulé en fonction de la nature chimique du groupement organique greffé. Ces matériaux hybrides portant des motifs organiques insaturés ou aromatiques ont été comparés entre eux et vis-à-vis d'autres supports commerciaux de type strata-X et billes de Ambersorb 572 que ce soit pour leur capacité d'adsorption, de sélectivité et de recyclabilité.

II. Résultats et discussions :

II.1. Tests d'adsorption sur cartouches SPE :

II.1.1. Tests d'adsorption par SPE (extraction phase solide) sur le TiO_2 greffé par l'acide vinyl phosphonique avec différents rapports Ti/P :

Les premiers tests d'adsorption réalisés ont été menés sur des cartouches SPE en utilisant les matériaux $(\text{TiO}_2)_{125}(\text{AVP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ et le $(\text{TiO}_2)_{75}(\text{AVP})_1$ comme nano-adsorbants au laboratoire d'analyse des micropolluants organiques au Liban, avec leur méthodologie.

L'eau percolée sur les cartouches est à une concentration de 200ppb en HAP. Chaque HAP dans le mélange des 16 HAP EPA est à 200ppb. La masse de matériau introduite dans chaque cartouche est de 100mg. Et le volume de la solution des HAP est égal à 5ml. La figure 1 ci-dessus permet d'avoir un schéma simple de la technique d'extraction SPE. (La technique SPE est bien détaillée dans la partie expérimentale).

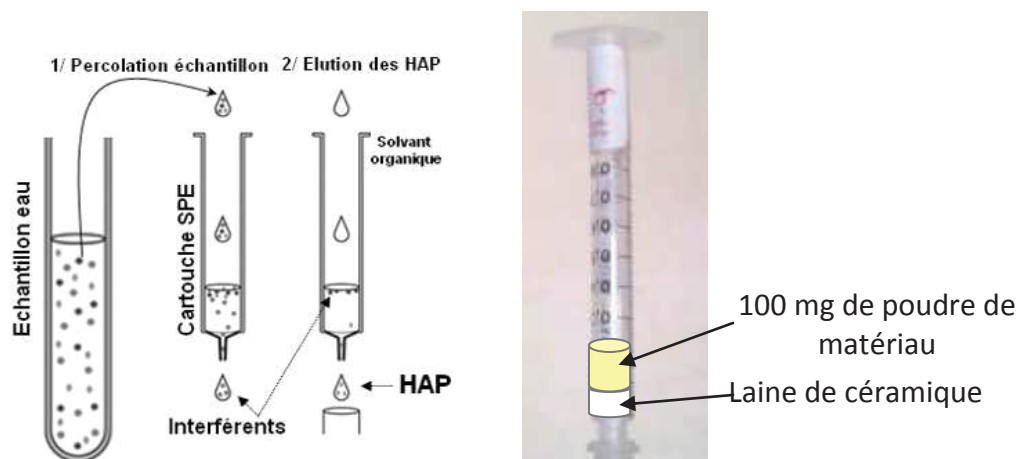


Figure 1 : Principe de la technique d'extraction des HAP par SPE

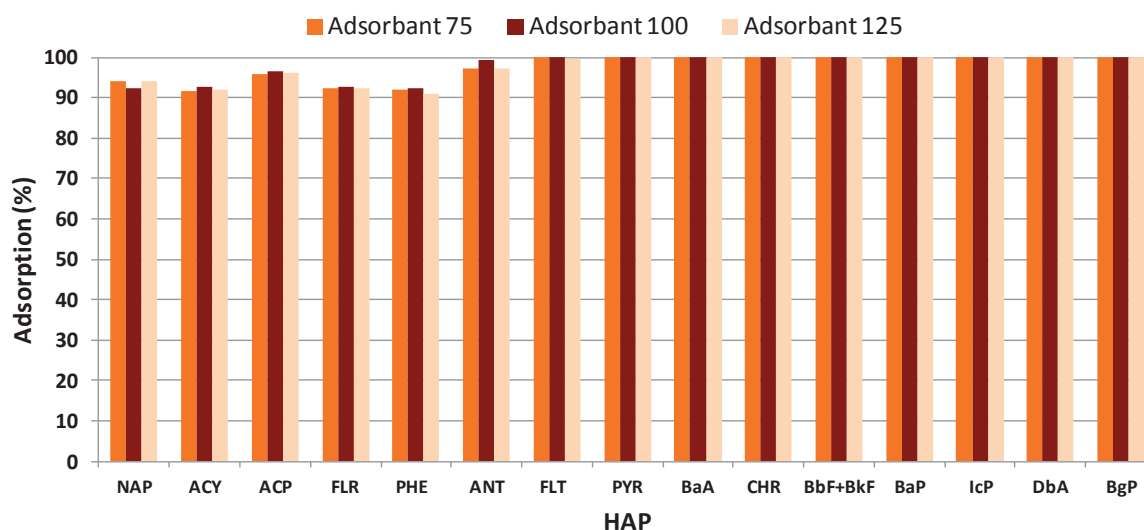


Figure 2 : pourcentage d'adsorption des 16 HAP EPA sur $(\text{TiO}_2)_x(\text{AVP})_1$ ($x=125, 100$ et 75).

Les tests d'adsorption des HAP sur les solides fonctionnalisés avec différents pourcentages d'acide vinyl phosphonique par rapport au titane, ne montrent pas de différence significative entre les différents matériaux. Cette première étude nous montre que la quantité d'adsorbants utilisés est très importante par rapport aux concentrations de molécules adsorbées, et par conséquent le nombre de sites d'adsorption en surface des trois solides est suffisant pour adsorber les molécules de HAP en solution de la même manière.

On peut cependant noter que, pour ce type de matériau greffé par l'acide vinyl phosphonique, les pourcentages d'adsorption des HAP légers sont plus faibles que pour les HAP moyens et lourds.

Des tests d'élution sur ces cartouches effectués par un mélange 1:1 de dichlorométhane : méthanol, montrent que les HAP lourds sont mieux relargués que ceux de masses moyennes qui à leur tour sont mieux relargués que les légers, ces derniers restent quasiment retenus sur les cartouches.

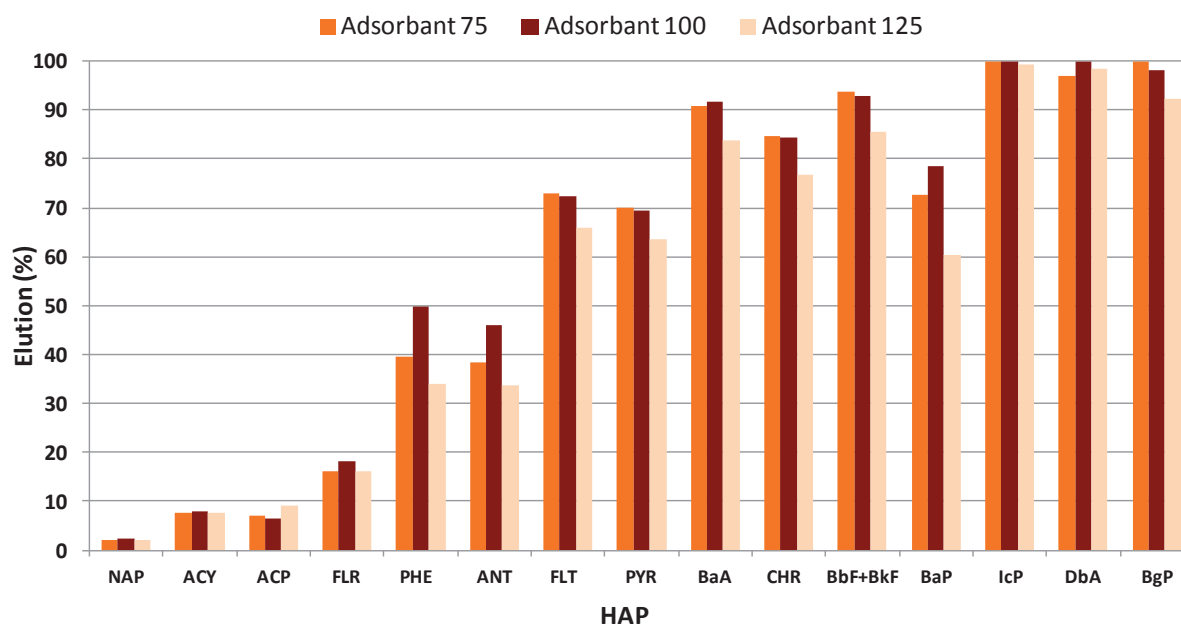


Figure 3 : pourcentage de HAP élués par le mélange DCM :MeOH (1 :1)

II.1.2. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés :

Dans une deuxième série de tests, des cartouches SPE ont été préparées de la même manière que précédemment mais avec une quantité de 50mg de matériau et une concentration de 200ppb pour un volume de 20ml. La quantité des matériaux est donc divisée par un facteur de deux et la quantité de HAP en solution a été augmentée par un facteur 4. Plus de molécules de HAP se concurrent pour s'adsorber sur moins d'adsorbants. Les matériaux utilisés pour ces tests sont le TiO_2 pur, le TiO_2 greffé par l'acide vinyl phosphonique $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ et le TiO_2 greffé par la benzylamine $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{benzylamine})_1$. Cette série de tests avait pour but de vérifier l'influence de la présence du greffon et de sa nature sur les performances d'absorption. Les résultats (figure 4) montrent que le TiO_2 pur est le plus mauvais adsorbant parmi les trois, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il ne porte pas de fonctions susceptibles de faire de transfert de charge avec les molécules de HAP. Cela ne l'empêche pas quand même d'adsorber grâce à sa surface spécifique élevée et des fonctions OH en surface qui peuvent intervenir.

Les résultats de ces tests sont cohérents avec les résultats obtenus par Bloom et al. ^[13] qui ont prouvé qu'une fonction aromatique n'est pas nécessaire pour avoir un transfert de charge efficace. Dans leur étude les poly-ènes semblent être plus performantes pour ce type de transfert de charge que des cycles aromatiques. La fonction vinylique est dans notre cas très efficace pour faire des complexes de transferts de charge avec des molécules polyaromatiques.

Ces résultats confirment ceux de la première série et démontrent de plus que les matériaux fonctionnalisés par l'acide vinylphosphonique ont une grande affinité vis-à-vis des HAP et des pourcentages d'adsorption plus élevés. Les trois matériaux greffés gardent la même tendance à adsorber préférentiellement les HAP lourds par rapport aux HAP légers.

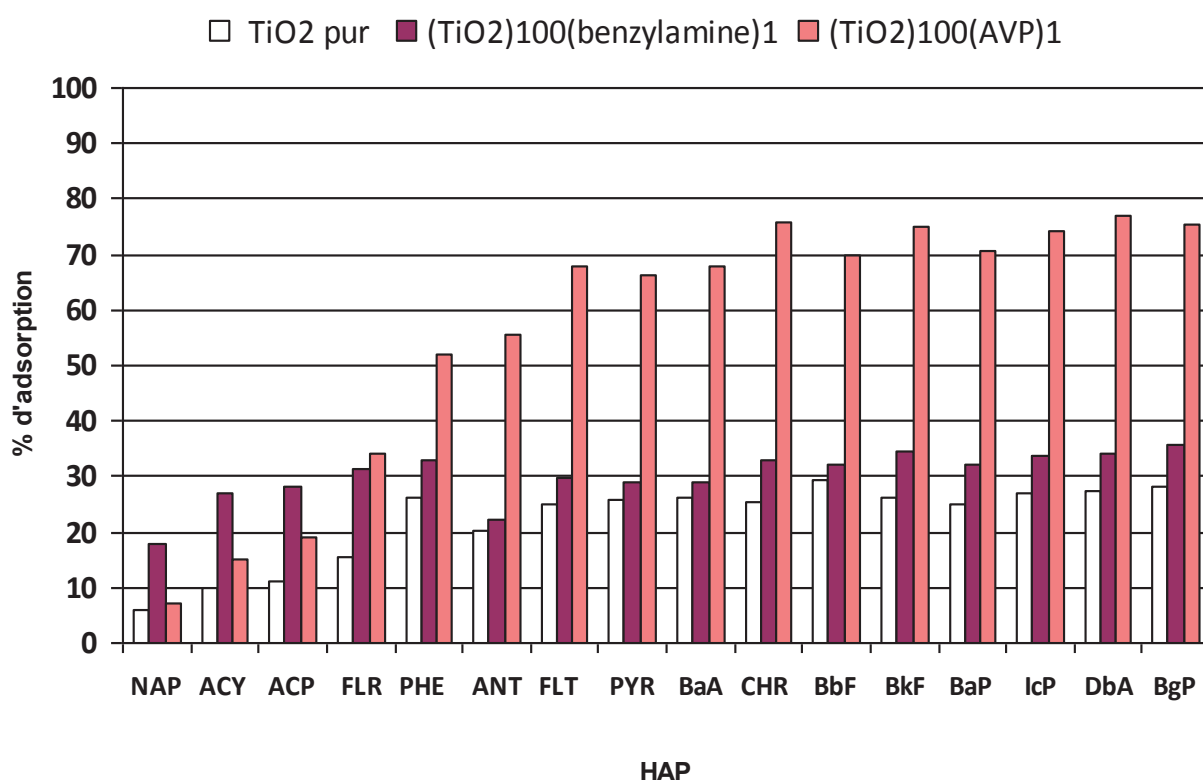


Figure 4 : pourcentage d'adsorption des HAP sur TiO₂, (TiO₂)₁₀₀(ABP)₁ et (TiO₂)₁₀₀(AVP)₁.

Des tests de reproductibilité sur ces trois matériaux ne montrent aucune différence entre les séries réalisées.

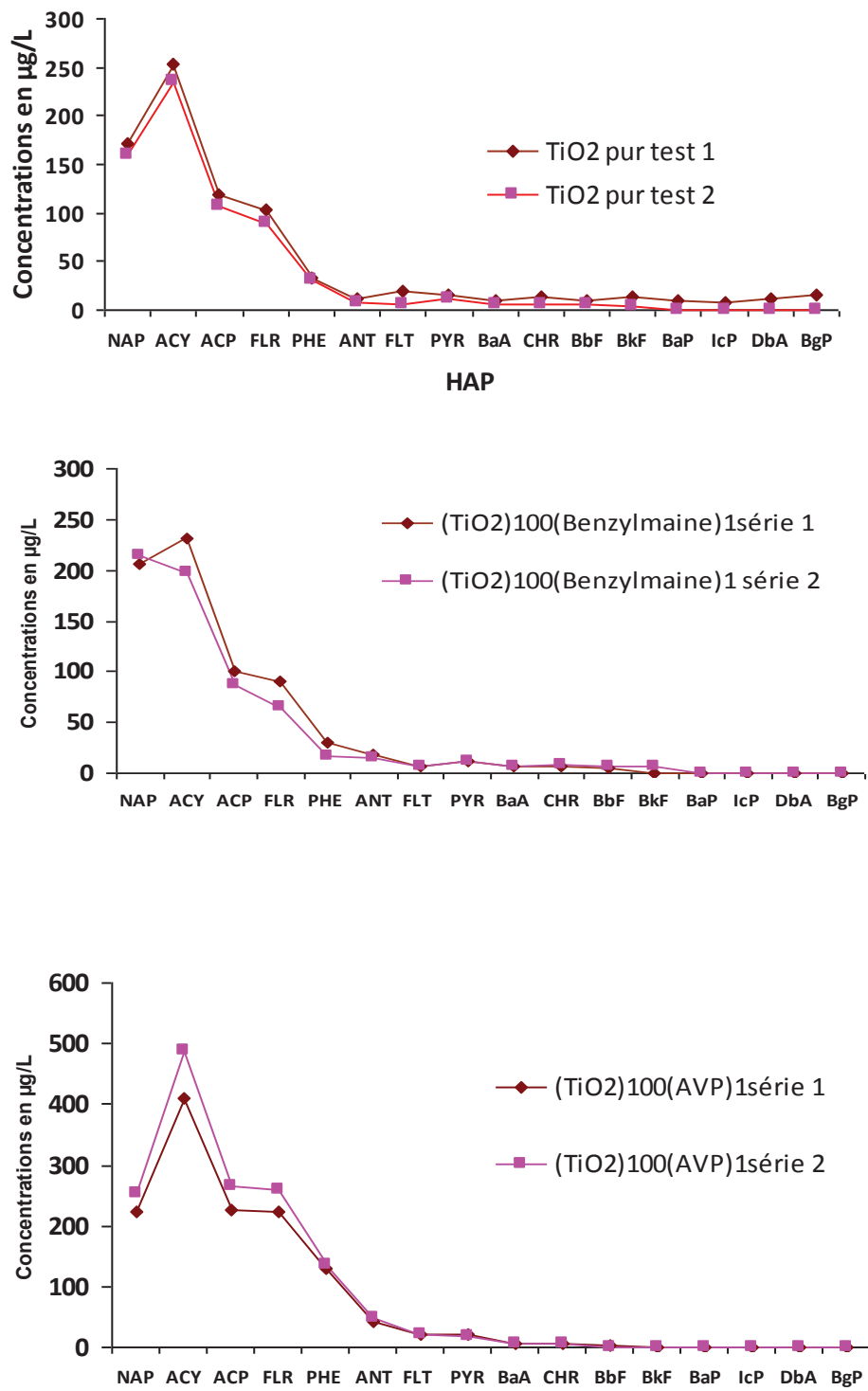


Figure 5 : tests de reproductibilité des résultats d'adsorption pour TiO_2 , $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$ et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$.

Dans les mêmes conditions de concentrations et de temps de contact (liquide-solide), les performances des cartouches strata-X commerciales ont été évaluées sur les 16 HAP. La figure 6 montre un comportement différent par rapport aux nanomatériaux hybrides d'oxyde de titane. La rétention des HAP légers est plus importante sur la cartouche strata-X par rapport aux HAP moyens et lourds. Alors que les nanomatériaux hybrides présentent une meilleure affinité envers les HAP lourds que les plus légers.

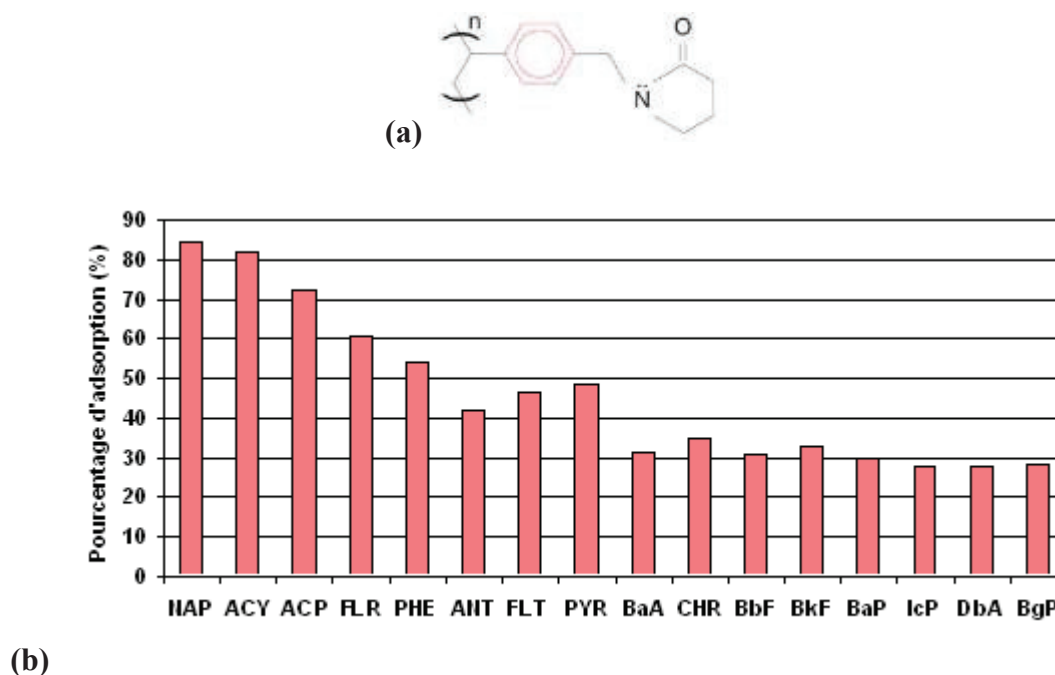


Figure 6: (a) Adsorbant Strata-X

(b) Pourcentages d'adsorption des HAP sur la cartouche strata-X.

II.1.3. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés mélangés avec la silice :

Ces tests d'adsorption s'effectuent avec des temps d'élution très longs (1ml/heure) du fait de la granulométrie très fine de nos poudres, nous avons décidé de les diluer avec de la silice de granulométrie plus grossière. 10mg de nos matériaux ont ainsi été mélangés avec 40 mg de silice chromatographique 60. Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, sauf le temps d'élution qui est diminué à (3,3-5ml/heure), les résultats sont sensiblement différents. Premièrement, les pourcentages d'adsorption sont beaucoup plus faibles compte tenu du temps de contact plus faible. Par contre, des tests de reproductibilité ont montré de très grandes différences de comportement entre les deux séries de mesure. Ce comportement peut s'expliquer par l'hydrophilie de la silice qui rend difficile le séchage des cartouches entre les deux étapes

adsorption des HAP en solution sur le mélange TiO_2 greffé+silice et l'étape d'élution des HAP adsorbés par solvant organique. Le séchage étant non effectif dans les mêmes conditions opératoires, cela aboutit à fausser les valeurs des HAP adsorbées. La dilution dans la silice donc n'est pas la meilleure solution pour réduire les temps d'élution, ces temps n'ont pas été diminués significativement et la silice perturbe le phénomène adsorption/élution.

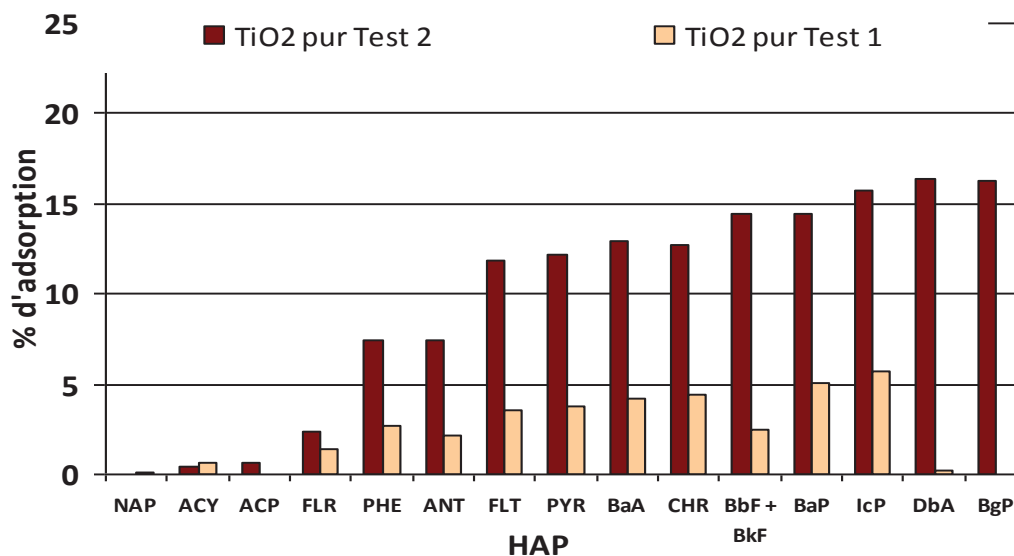


Figure 7 : tests de reproductibilité des résultats d'adsorption sur les mélanges TiO_2 pur+ silice

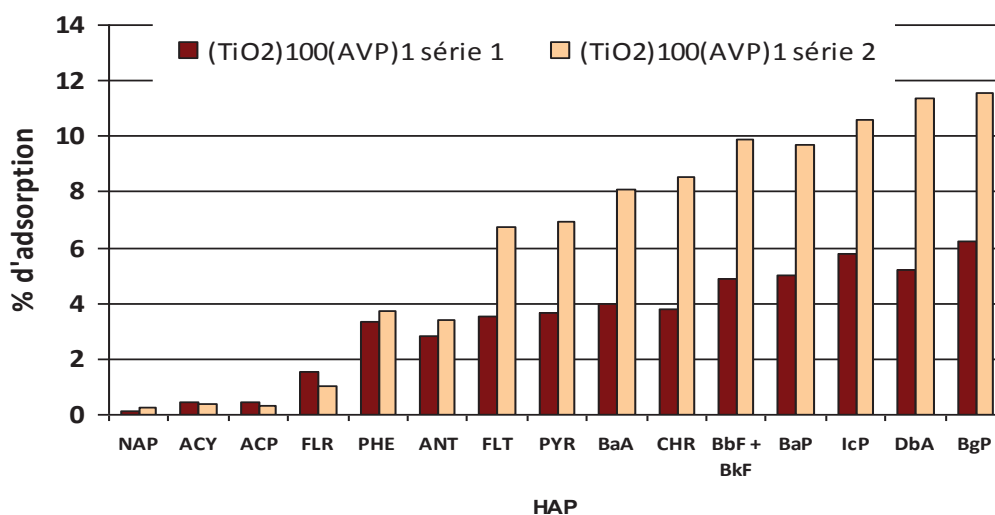


Figure 8 : tests de reproductibilité des résultats d'adsorption sur les mélanges $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ +silice

II.2. Tests d'adsorption en batch

La plupart des tests d'adsorption et d'isothermes étant plutôt réalisés en batch, ceux-ci ont été réalisés sur l'ensemble des matériaux et des tissus fonctionnalisés et la cinétique d'absorption a été étudiée entre 1 et 24 heures.

En se basant sur les résultats des analyses élémentaires en Ti et P de chaque matériau et en supposant que chaque molécule de HAP introduite en solution est complexée avec un site en surface, le nombre de sites phosphonés disponibles doit donc être égal au nombre des molécules de HAP en solution. Les atomes de phosphore étant tous en surface, le pourcentage massique en P nous conduit au nombre de groupements phosphonés dans une masse déterminée de TiO_2 greffé et par conséquent à la capacité d'adsorption de ces matériaux. 10 mg de matériau sont théoriquement capables d'adsorber les molécules de HAP dissoutes dans 50ml à 200ppb.

Calcul théorique de la quantité de matériaux pour complexer tous les HAP :

Pour la plupart des matériaux préparés, le pourcentage massique en phosphore est égal à 0,36%. Ce qui correspond à 0,0116% en moles : 100 mg de poudre de TiO_2 greffée renferme donc 0,36 mg de phosphore (0,0116 mmoles). Chaque greffon en surface contenant un atome de phosphore, ce qui fait que le nombre de greffons en surface est égale au nombre de moles de phosphore.

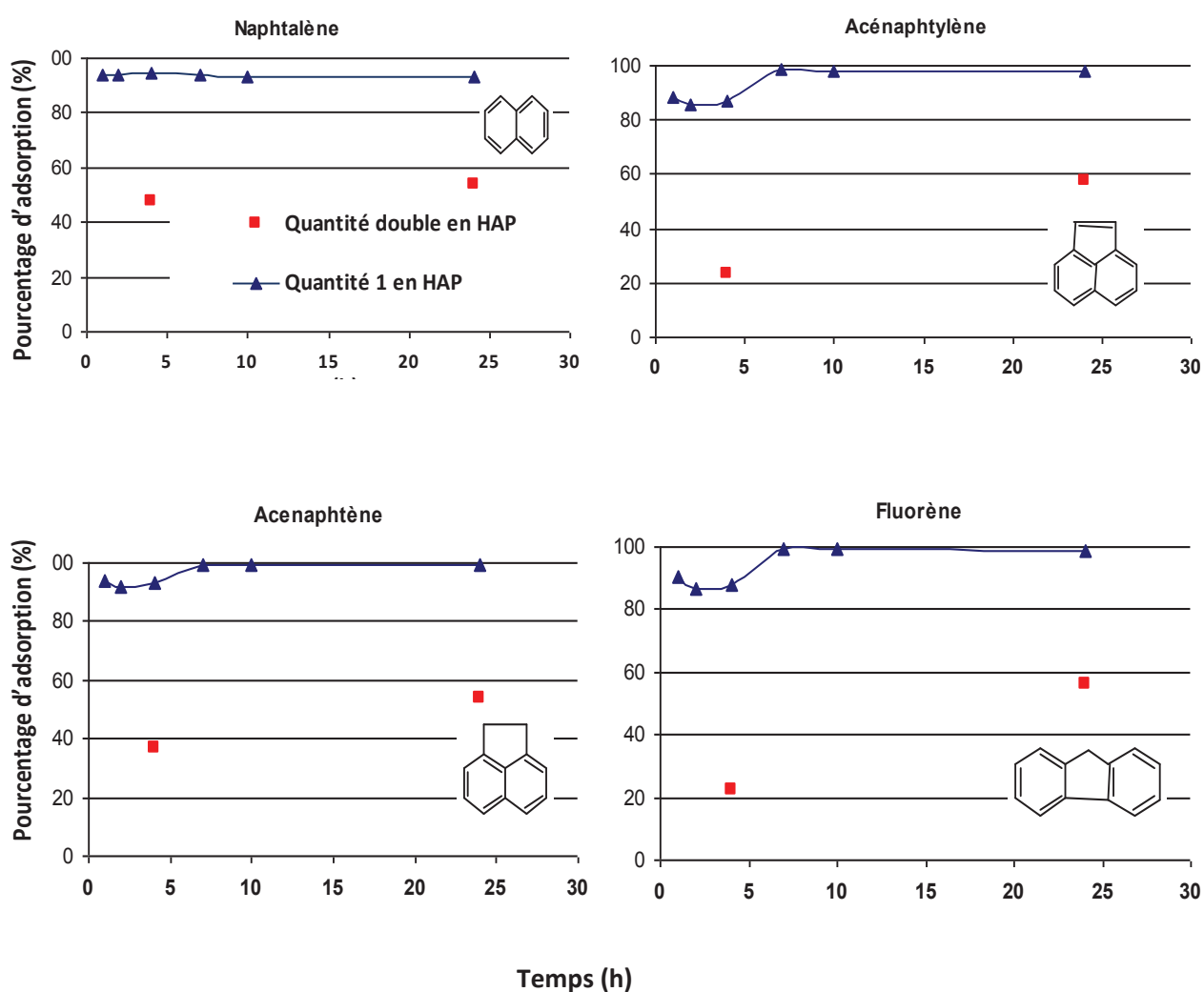
5 ml d'une solution à 200 ppb en HAP ($200\mu\text{g/L}$), contient $200 \cdot (5/1000) = 1\mu\text{g}$ de chaque HAP.

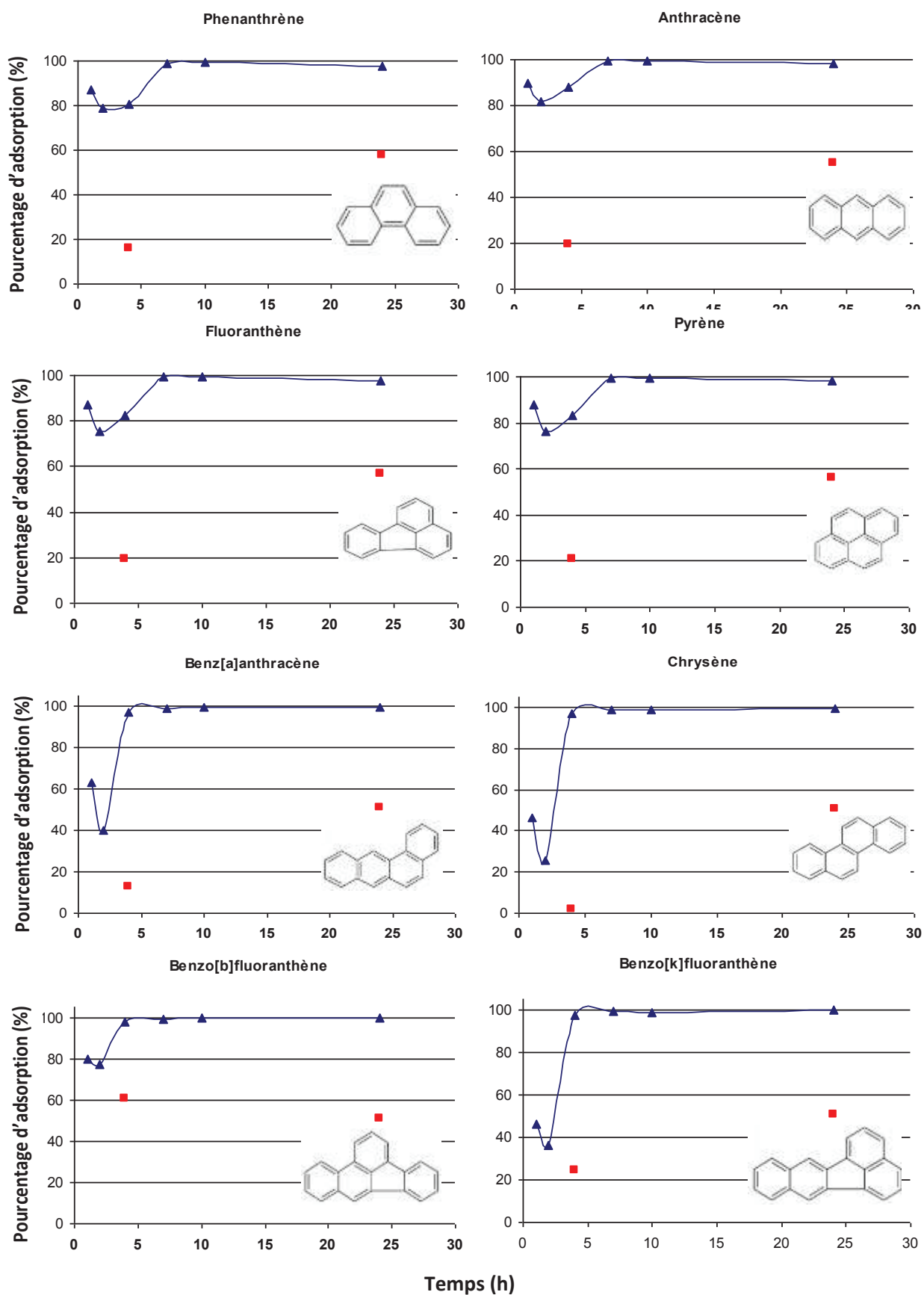
Pour le naphthalène, le HAP le plus léger, $1\mu\text{g}$ correspond à $(10^{-6}/128,17) = 7,8 \cdot 10^{-9}$ moles. En supposant que chaque greffon en surface interagit une molécule de naphthalène, le nombre de moles de greffon nécessaires pour adsorber toutes les molécules de naphthalène en solution est égal à $7,8 \cdot 10^{-9}$ moles. En tenant compte du pourcentage molaire de phosphore dans le matériau qui est égale à 0,0116%, $7,8 \cdot 10^{-9}$ moles correspondent à 0,067mg de matériau pour adsorber la totalité de naphthalène dans cette solution. En multipliant cette masse par le nombre de HAP (16), on est capable d'estimer la masse de matériau théoriquement nécessaire pour adsorber toutes les molécules de HAP de cette solution. Cette masse est de l'ordre de 1mg (1,072) pour 5 ml de solution à 200ppb.

Les tests de cinétiques seront ainsi réalisés dans 50ml de solution à 200ppb en utilisant 10mg de poudre de TiO_2 sauf conditions particulières mentionnées.

II.2.1. Cinétique d'adsorption pour le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$

Pour l'acide vinyl phosphonique en surface, ce matériau a plus tendance à adsorber au départ les HAP légers que les lourds. Entre le Fluorène qui est un HAP léger et le Benzo[ghi]perylène qui est un HAP lourd, le phénomène d'adsorption est considéré complémentaire dans la première phase d'adsorption. Les HAP légers sont adsorbés plus rapidement au départ, une certaine compétition pour accéder aux sites adsorbants persiste jusqu'à 10h d'agitation. L'équilibre commence à s'établir et les HAP sont ensuite adsorbés à 100%.





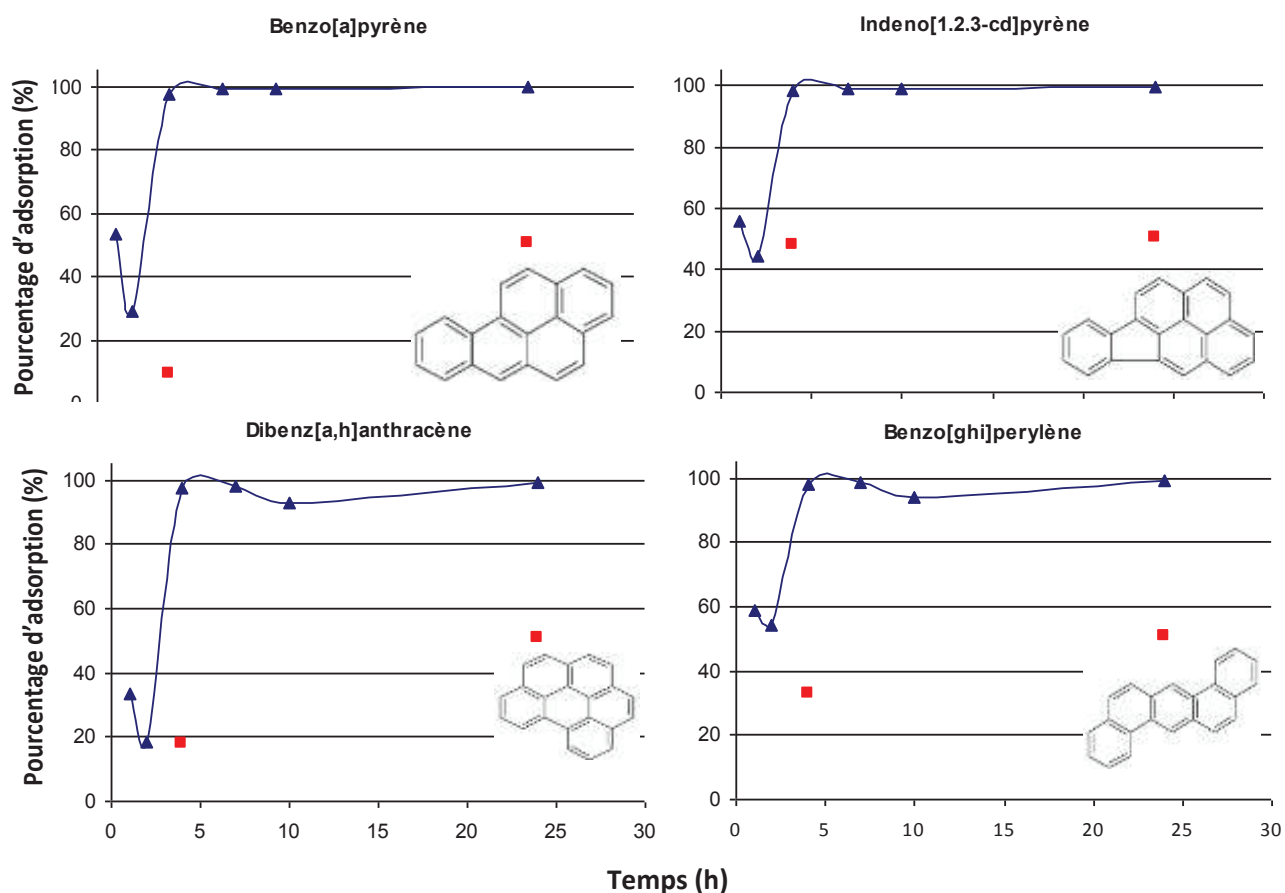


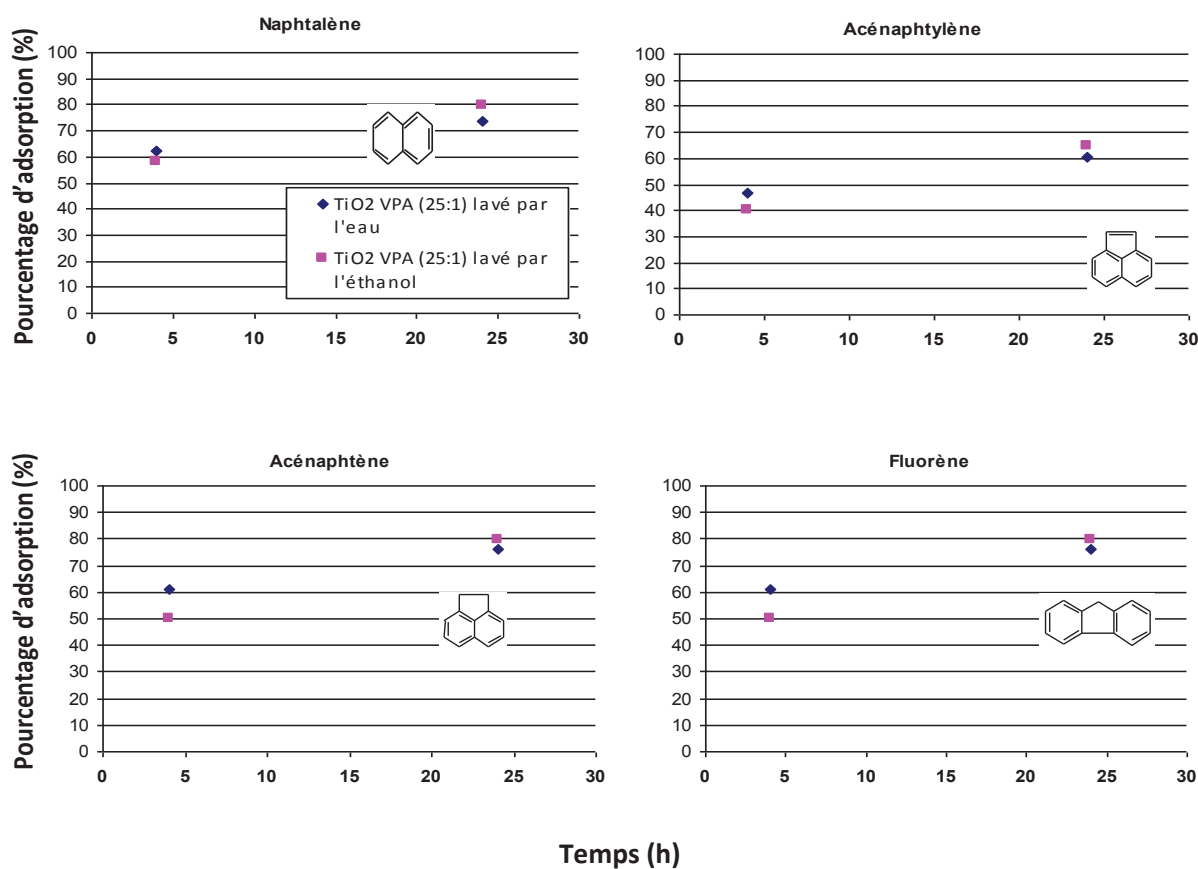
Figure 9 : Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur le matériau $(\text{TiO}_2)_{100} (\text{AVP})_1$

En doublant la quantité des HAP en solution (points rouges sur les graphes), donc en réalisant des batchs dans 100ml à 200ppb avec 10mg du matériau, l'adsorption est en moyenne deux fois moins efficace et reste quasiment inchangée entre 4h et 24h d'agitation. Ce fait est dû à la saturation du matériau en HAP en surface et par conséquent, ces données confirment le calcul théorique de la capacité d'adsorption du matériau réalisé en se basant sur les analyses élémentaires Ti/P. 10mg de matériau sont nécessaires pour adsorber l'ensemble des 16HAP EPA dans 50ml d'une solution à 200ppb en HAP. Ce qui correspond à l'adsorption de 10 μmol de chaque HAP. En première approximation, ce matériau adsorbe 160 μmol de HAP sur 10mg de poudre (16 mmol/g), donc une capacité d'adsorption de 5.9 mmol.g^{-1} .

Influences du taux de greffage et du solvant de lavage :

Pour vérifier les influences du taux de greffage ainsi que du solvant de lavage utilisé pendant le procédé de synthèse (même lot mais un des deux matériaux lavé par l'eau et l'autre par l'eau et l'éthanol avant séchage des poudres), des tests ont été réalisés sur le matériau $(\text{TiO}_2)_{25}(\text{AVP})_1$.

Les graphes ci-dessous montrent que le solvant de lavage n'intervient pas dans le phénomène d'adsorption. On retrouve pour chaque HAP des valeurs de pourcentages d'adsorption quasiment égales pour les deux types de poudres. En revanche, les pourcentages d'adsorption sont beaucoup plus faibles que pour le matériau $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ ce qui suggère qu'un fort taux de greffage n'améliore pas les capacités de ces matériaux voire les dégradent. Après 24 heures, seuls les HAP lourds sont adsorbés à 100% ce qui peut suggérer que les performances de ce matériau sont plutôt sous contrôle «cinétique».



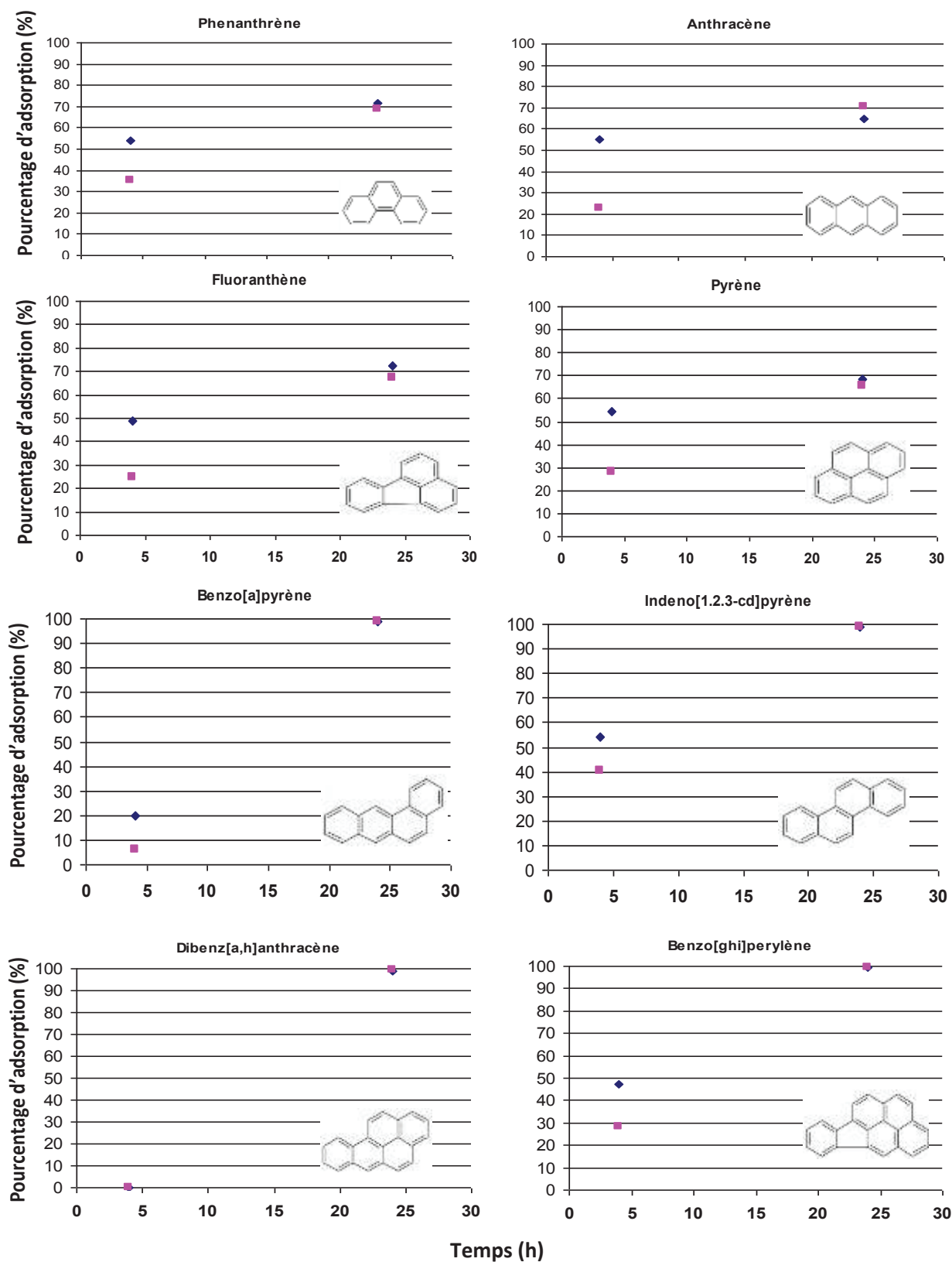
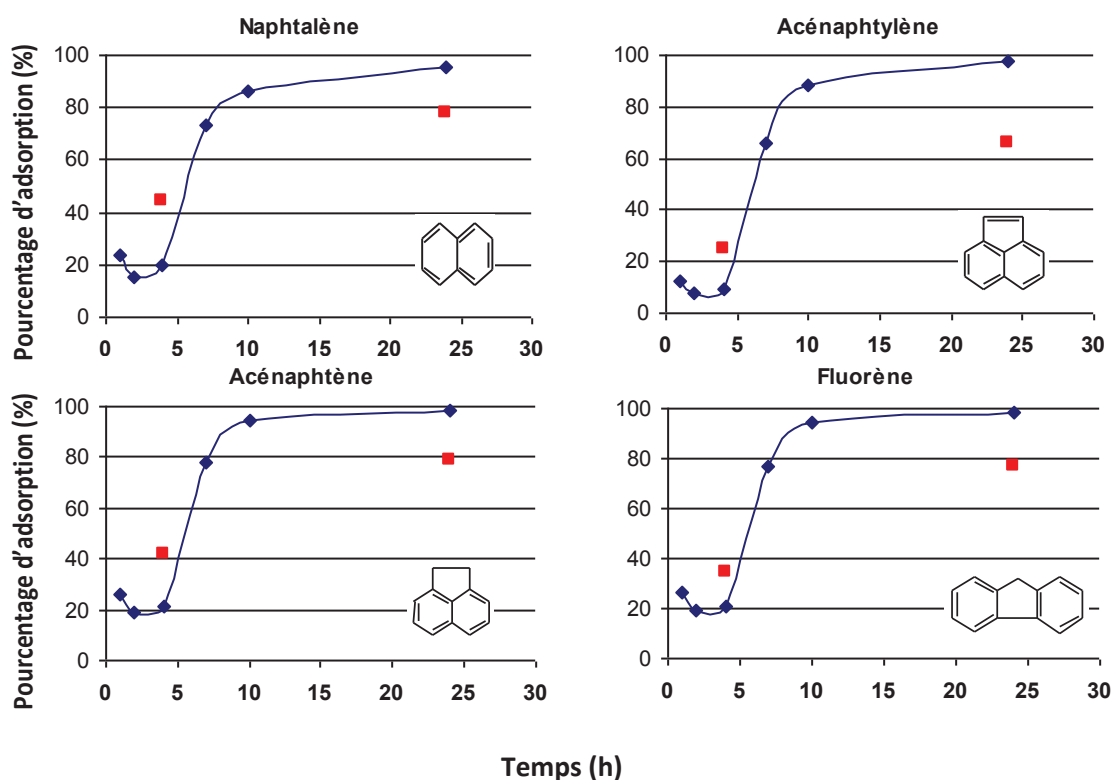


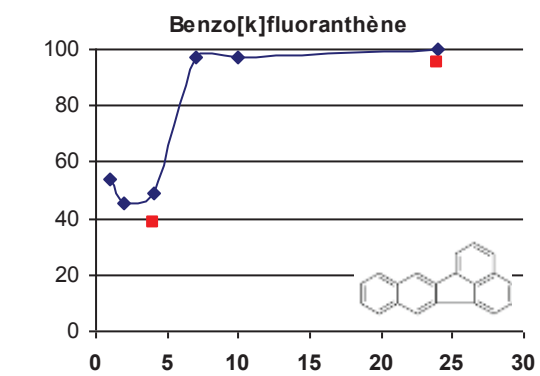
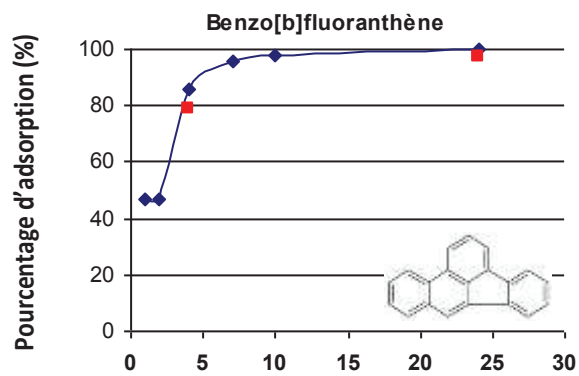
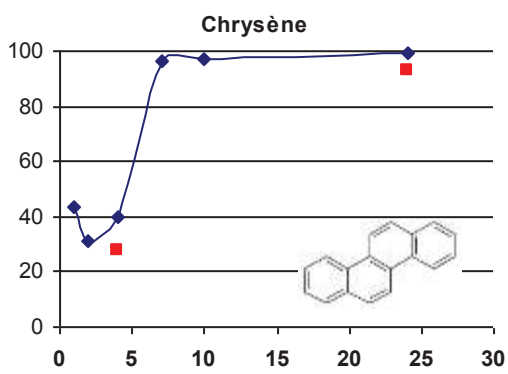
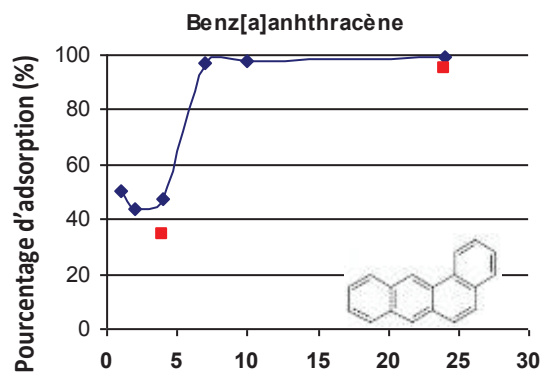
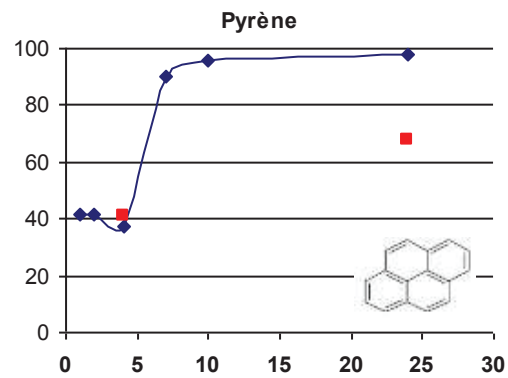
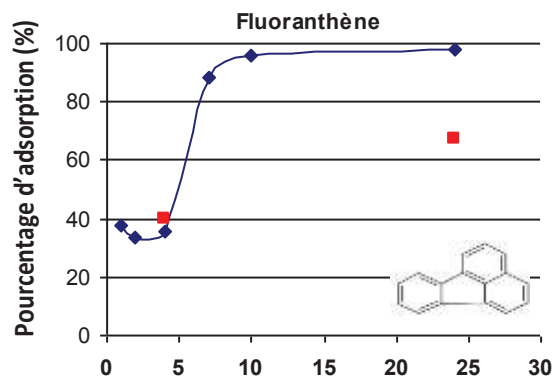
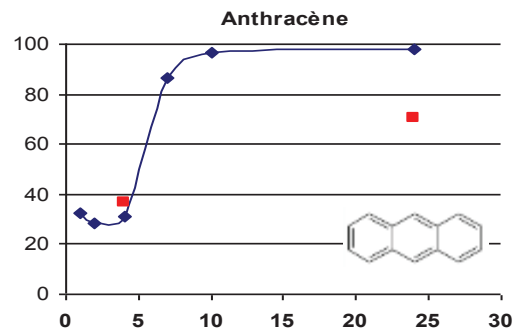
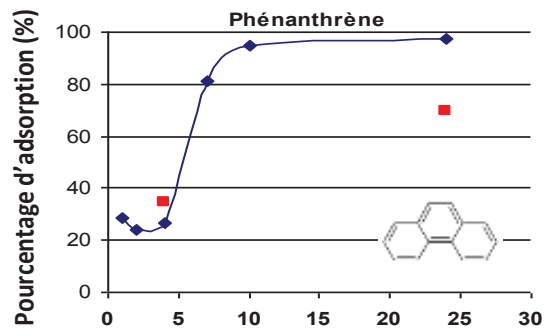
Figure 10 : Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur $(\text{TiO}_2)_{25}(\text{AVP})_1$ et lavage eau (◆) ou eau+éthanol (■).

II.2.2. Cinétique d'adsorption pour $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$

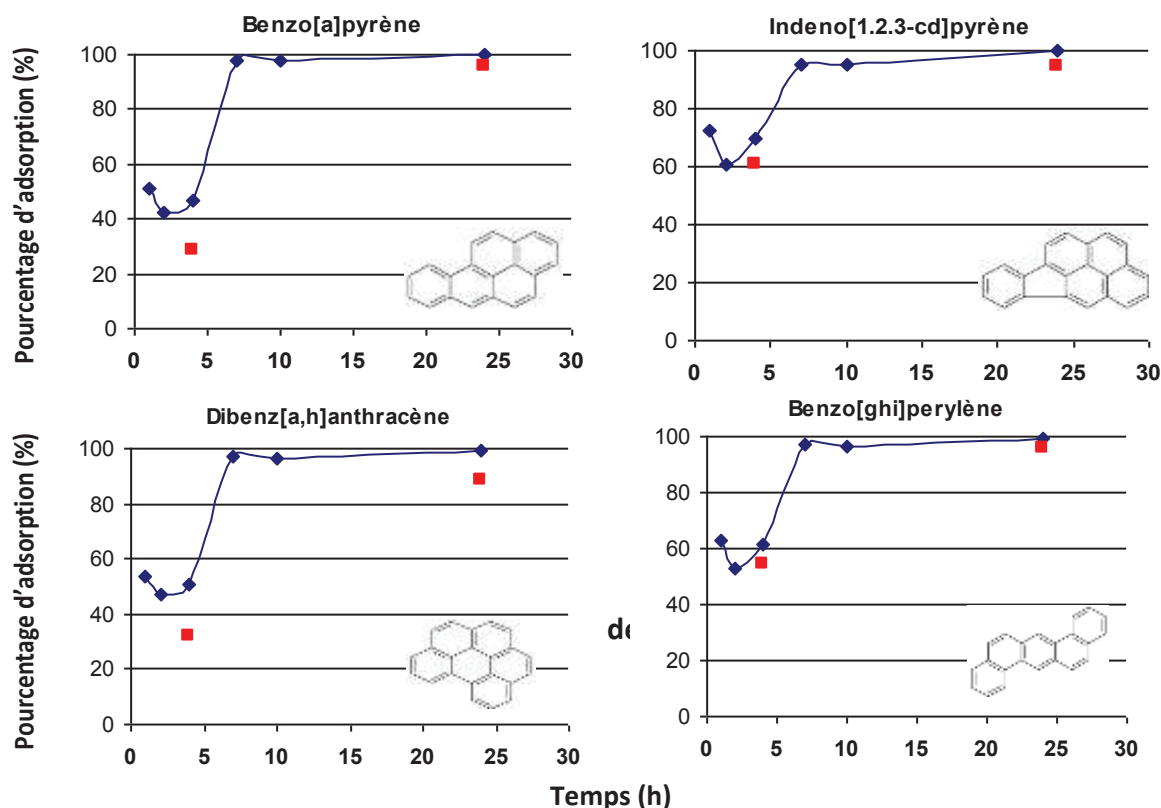
Le TiO_2 greffé par l'acide phényl phosphonique en surface montre une réactivité différente vis-à-vis des HAP en solution avec des pourcentages d'adsorption beaucoup plus faibles par rapport à l'adsorption sur le TiO_2 greffé par l'acide vinyl phosphonique pendant les 5 premières heures d'agitation; les HAP légers, étant très faiblement adsorbés au départ. Le pourcentage d'adsorption au départ augmente clairement avec le poids moléculaire et donc le nombre de cycles aromatiques des molécules de HAP. Les HAP lourds sont les mieux adsorbés dans la première phase d'adsorption. Ces molécules lourdes atteignent leur équilibre d'adsorption plus rapidement que les moyens et les légers. Ces derniers sont à l'équilibre après 20h en batch, les moyens après 12h et les lourds après 7h. Après 24h d'agitation, les HAP sont totalement adsorbés.

En doublant la quantité des HAP en solution (points rouges sur les graphes), les HAP lourds sont toujours mieux adsorbés et un maximum d'adsorption de 100% est atteint pour ces molécules après 24 heures. Ce matériau fonctionnalisé portant un cycle aromatique par ligand en surface semble plus sélectif pour les HAP lourds, du fait d'une interaction plus forte entre les HAP lourds et les cycles aromatiques de surface. La capacité d'adsorption de ce matériau est plus élevée que celle du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$; un maximum d'adsorption de 100% avec une quantité doublée en HAP montre que le matériau n'était pas à saturation à 10mg de matériau.



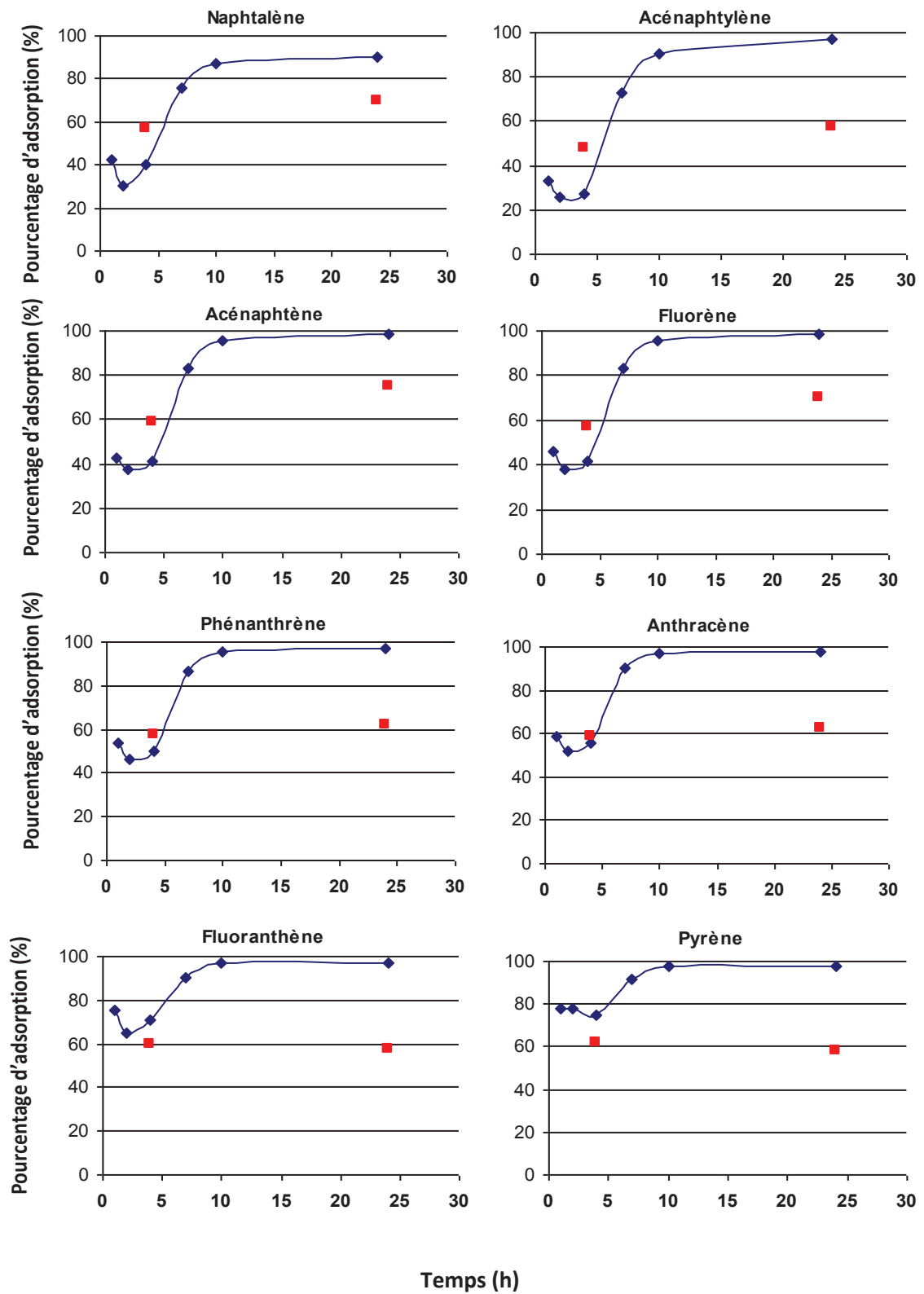


Temps (h)



II.2.3. Cinétique d'adsorption pour $(\text{TiO}_2)_{100}$ (ANMP)₁

Les cinétiques d'adsorption de ce matériau sont similaires à celles des matériaux greffés par l'acide phénylphosphonique. Ce matériau a une tendance à mieux adsorber les lourds que les moyens et les moyens mieux que les légers. De plus, les pourcentages d'adsorption de départ sont plus importants pour tous les HAP. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que le cycle naphthyl sur ce matériau est capable d'établir des interactions π -stacking plus fortes que le groupement phényl du matériau précédent, cela se traduit par une adsorption plus importante. La compétition entre les molécules des HAP persiste pour atteindre l'équilibre final au-delà de 10h pour les HAP lourds. Ce facteur de temps permet de mettre en jeu une compétition plus forte entre les HAP pour s'adsorber sur les sites. Ce matériau est plus sélectif pour tous les HAP par rapport au précédent et surtout pour les lourds, ce résultat est confirmé par les tests avec des quantités doubles en HAP, les lourds pouvant s'adsorber à nouveau à 100%.



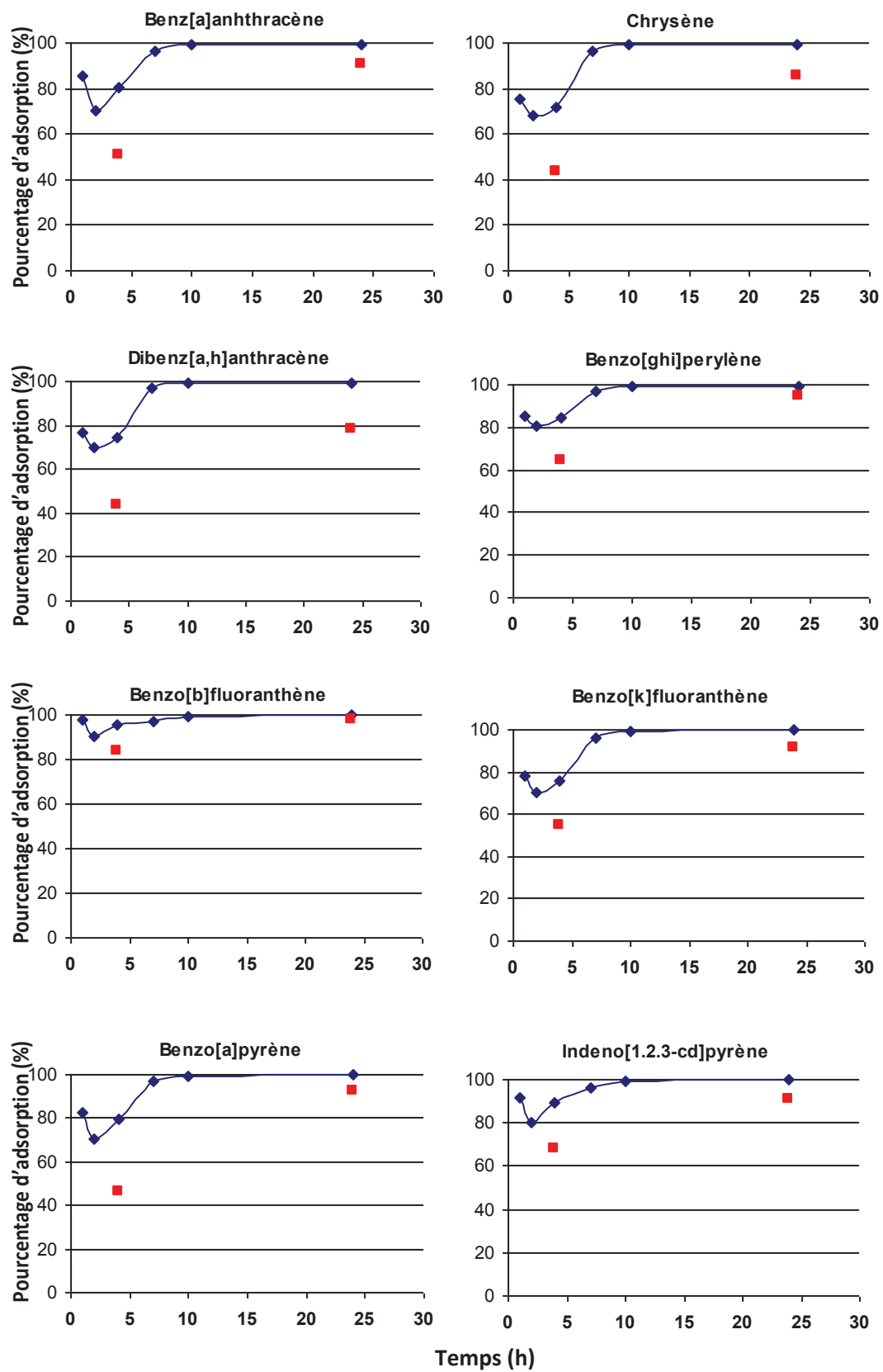
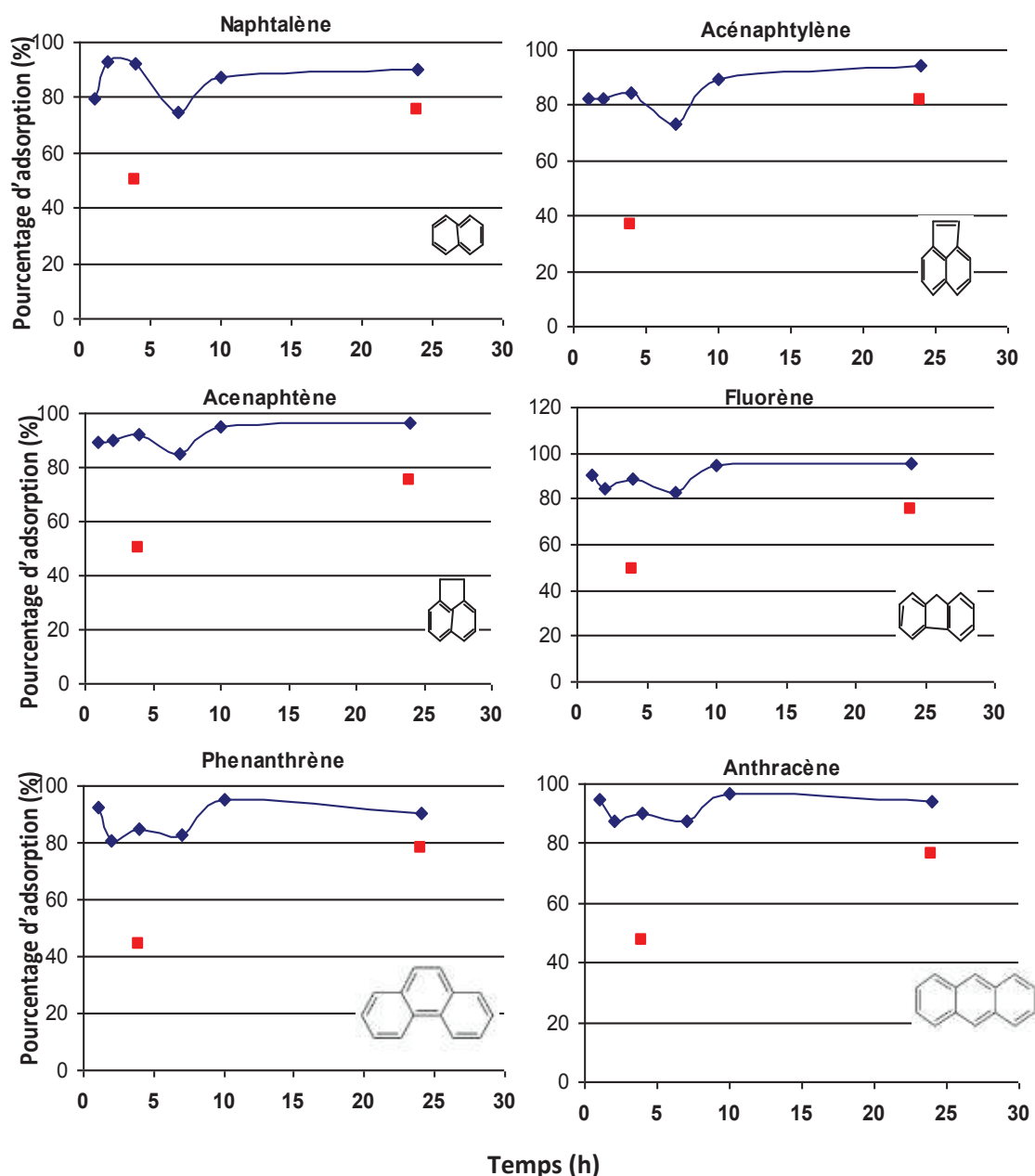
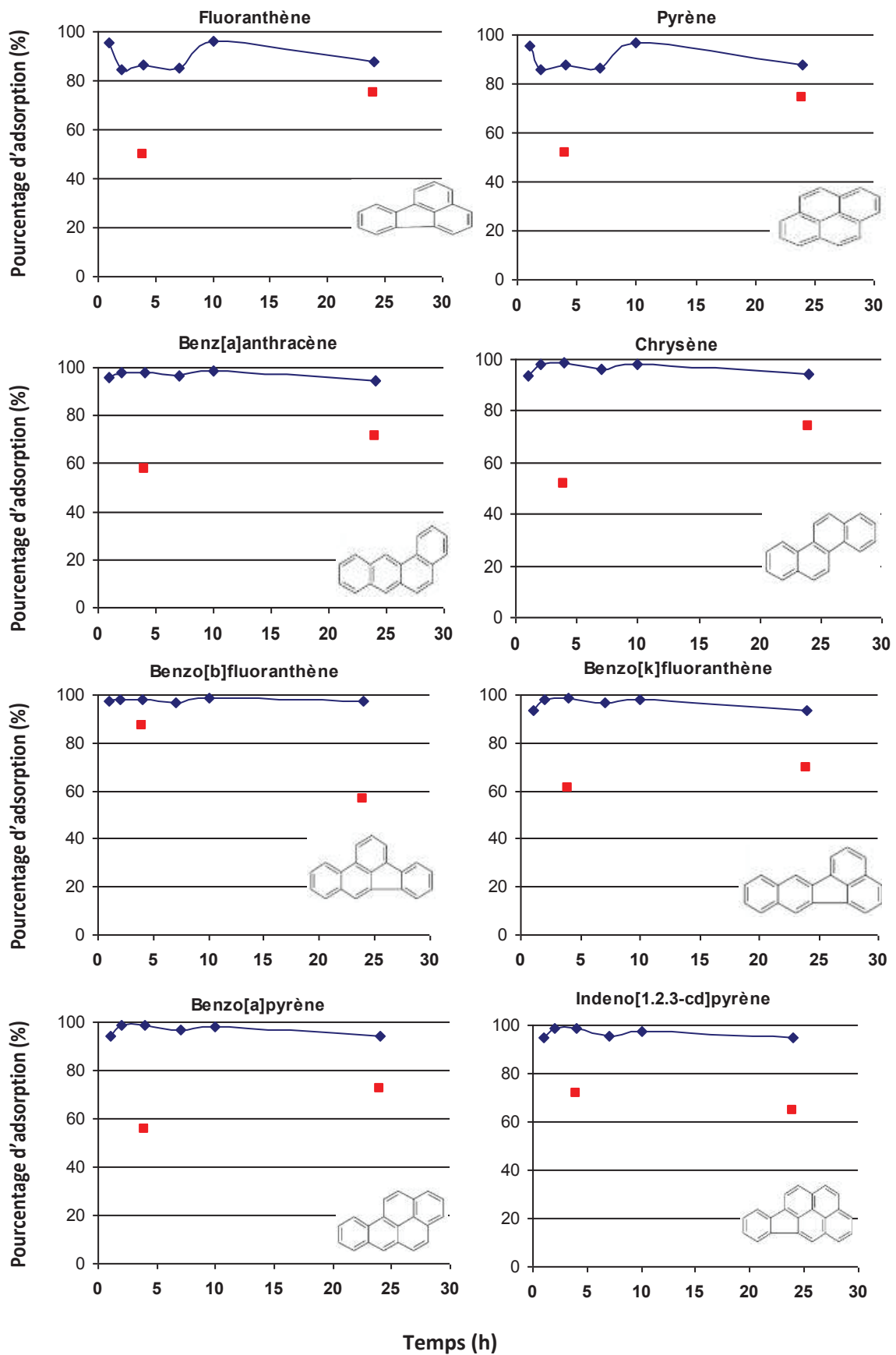


Figure 12 : Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur le $(\text{TiO}_2)_{100}$ (naphthylméthylamine)₁

II.2.4. Cinétique d'adsorption pour $(\text{TiO}_2)_{100}$ (AHQP)₁

Ce matériau est très sélectif aux HAP lourds dès la première heure d'agitation, cette sélectivité se traduit par des taux d'adsorption élevés en HAP lourds et le benz[a]anthracène et le chrysène parmi les HAP moyens, tandis que le reste des molécules s'adsorbent d'une manière plus faible que les HAP lourds et une compétition entre les HAP légers et moyens pour s'adsorber sur les matériaux.





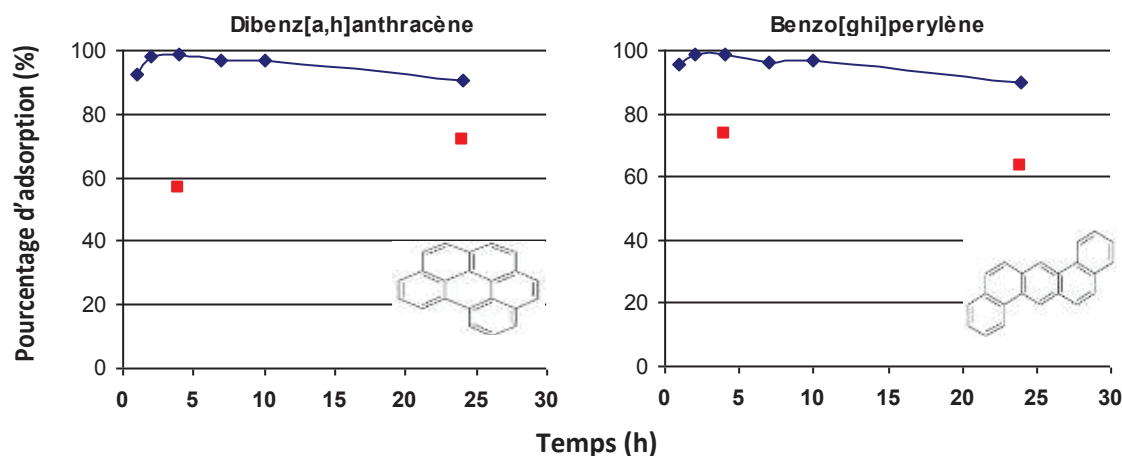
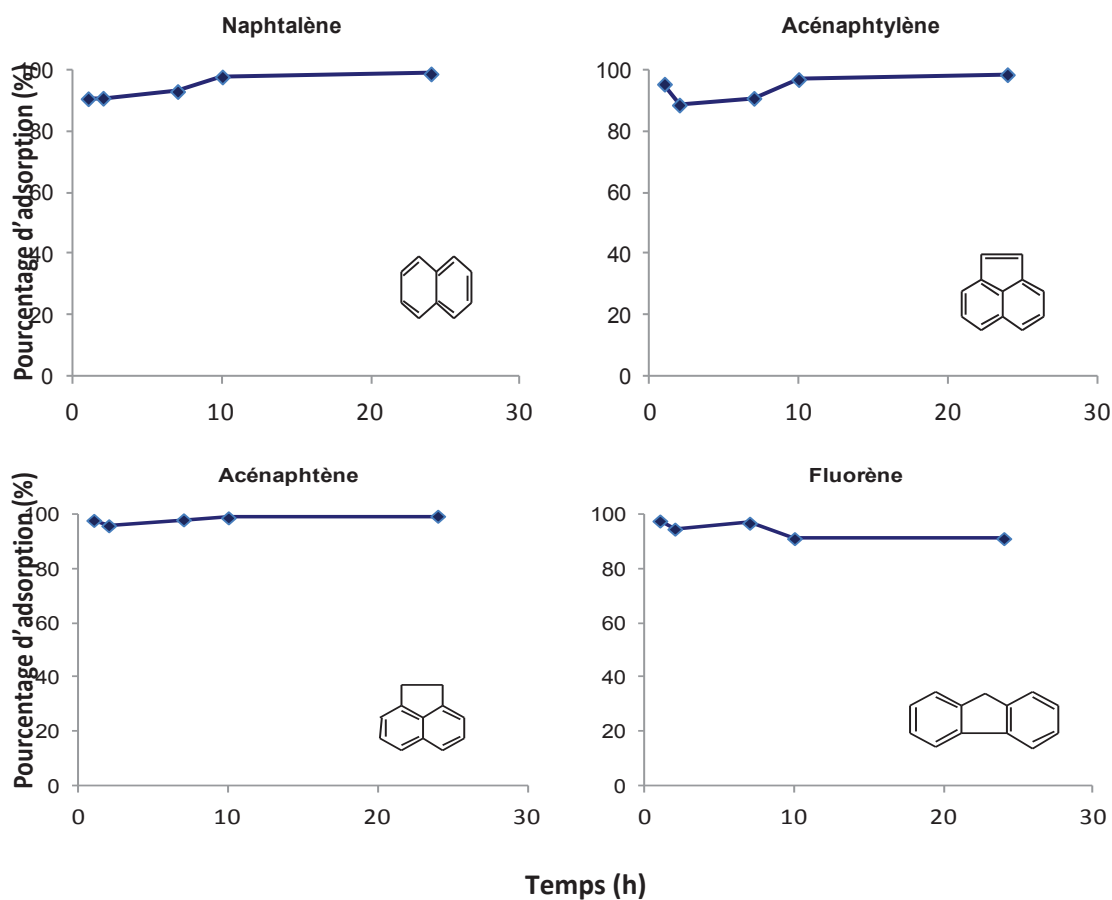
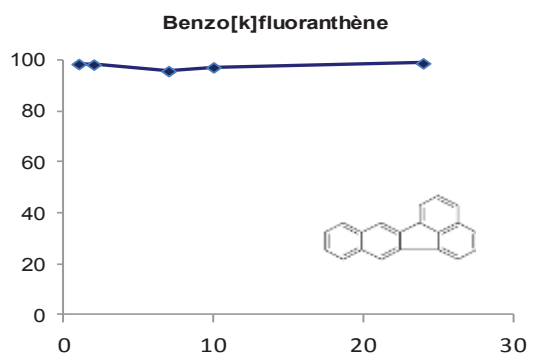
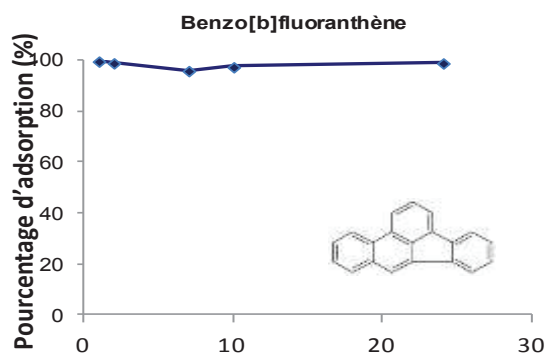
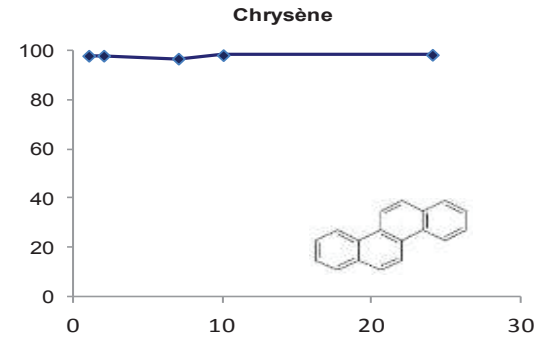
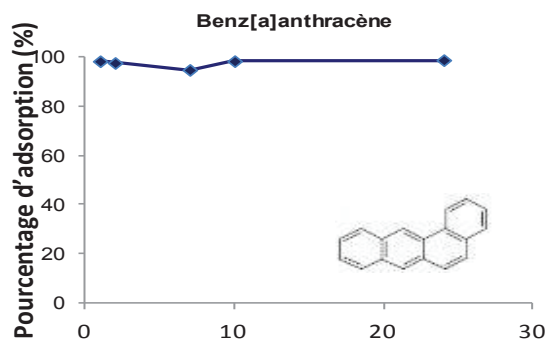
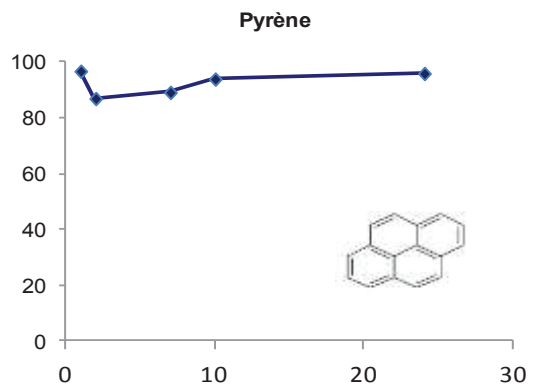
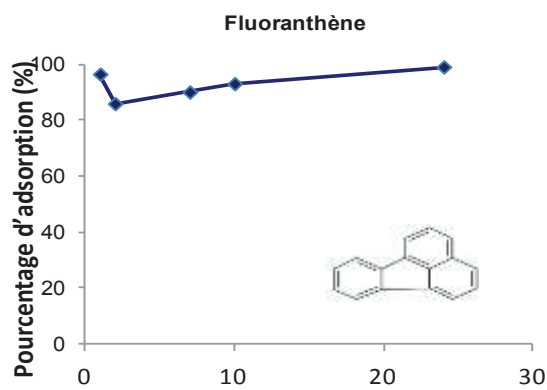
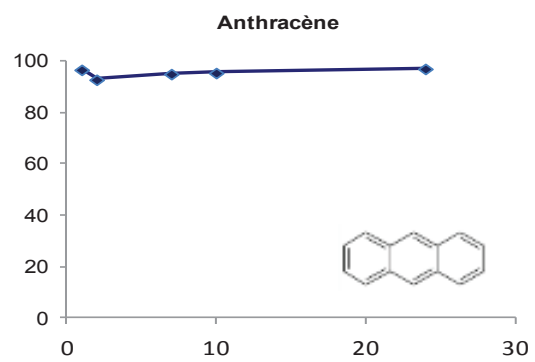
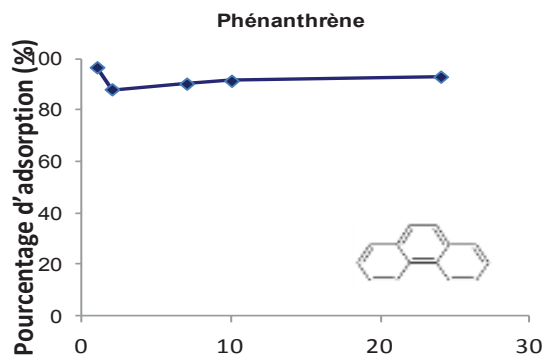


Figure 13 : Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur le $(\text{TiO}_2)_{100}$ (tetrahydroisoquinoline)₁

II.2.5. Cinétique d'adsorption pour $(\text{ZrO}_2)_{100}$ (AVP)₁ :

Le matériau d'oxyde de zirconium greffé par l'acide vinyl phosphonique adsorbe quantitativement tous les HAP. Ce matériau ne présente aucune sélectivité vis-à-vis de certaines molécules de HAP.





Temps (h)

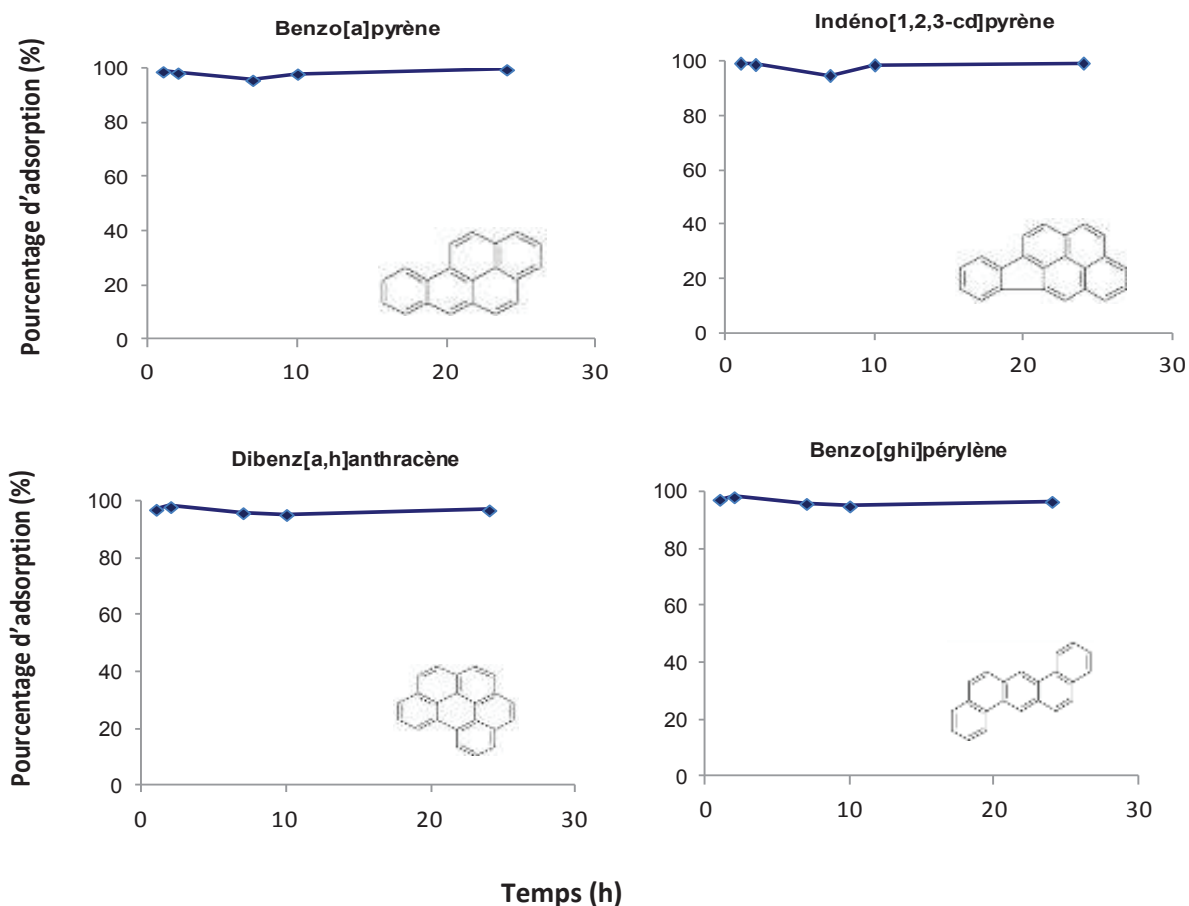
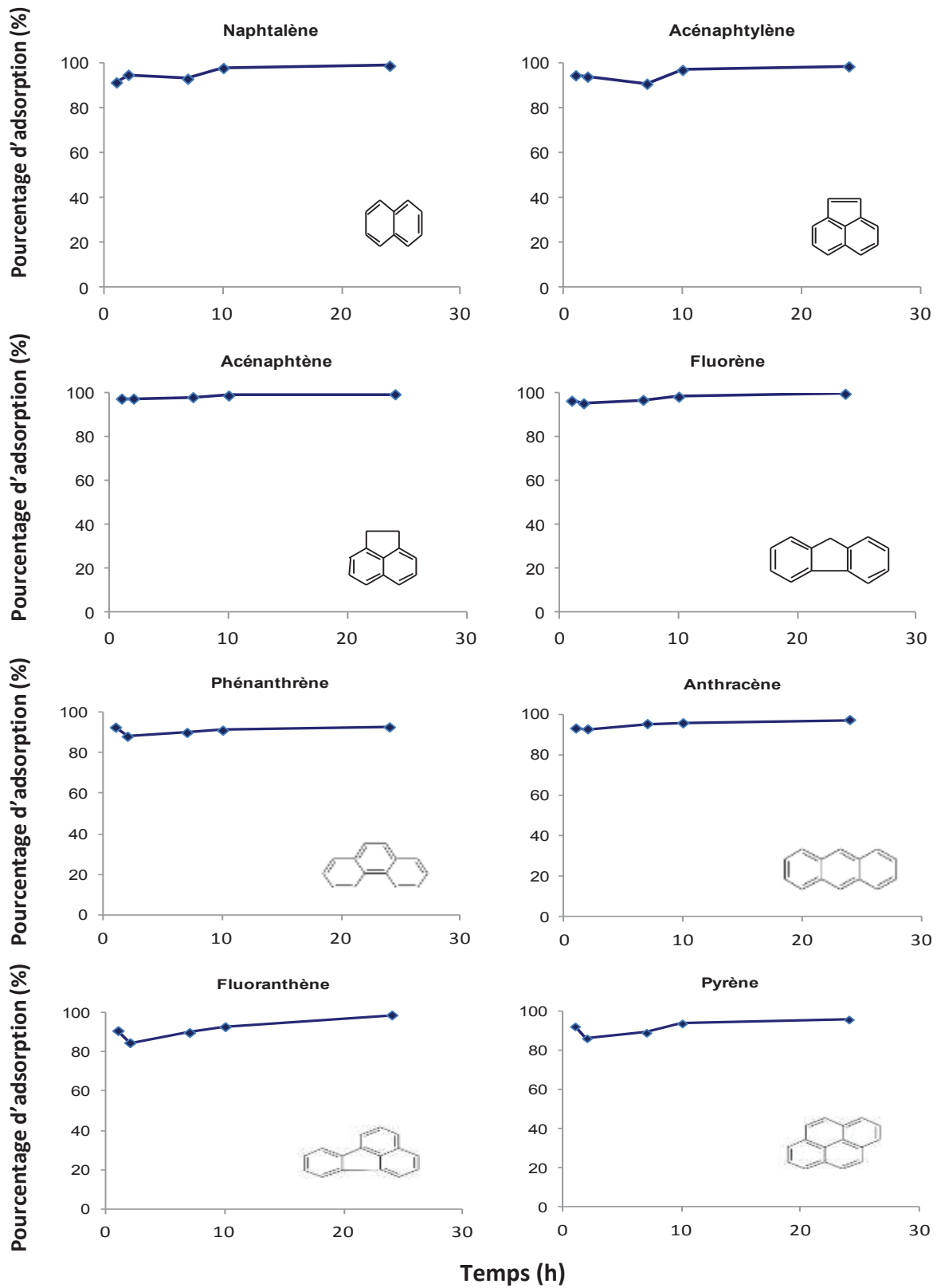
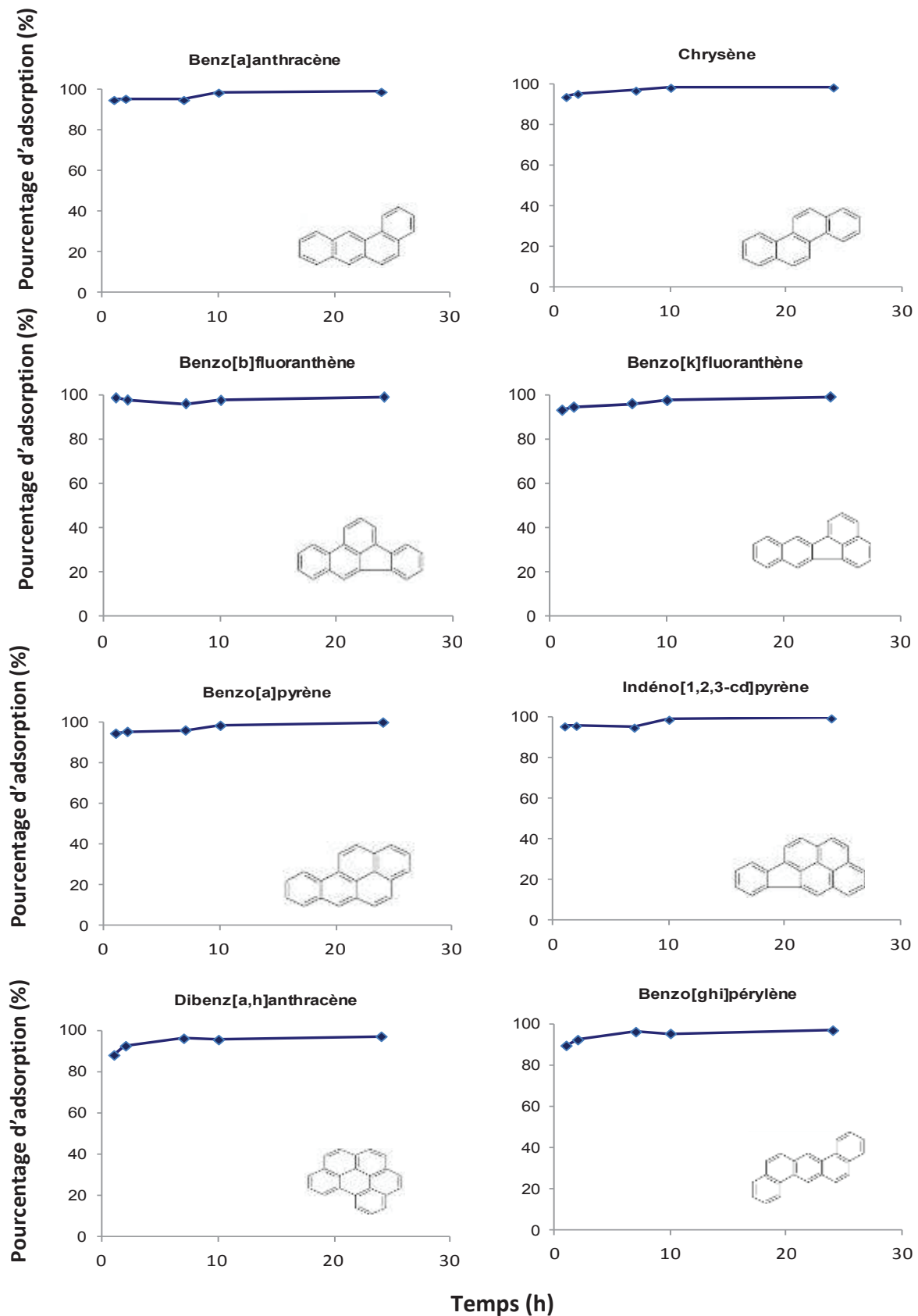


Figure 14 : Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur le matériau $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$

II.2.6. Cinétique d'adsorption pour $(\text{ZrO}_2)_{90}(\text{TiO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$:

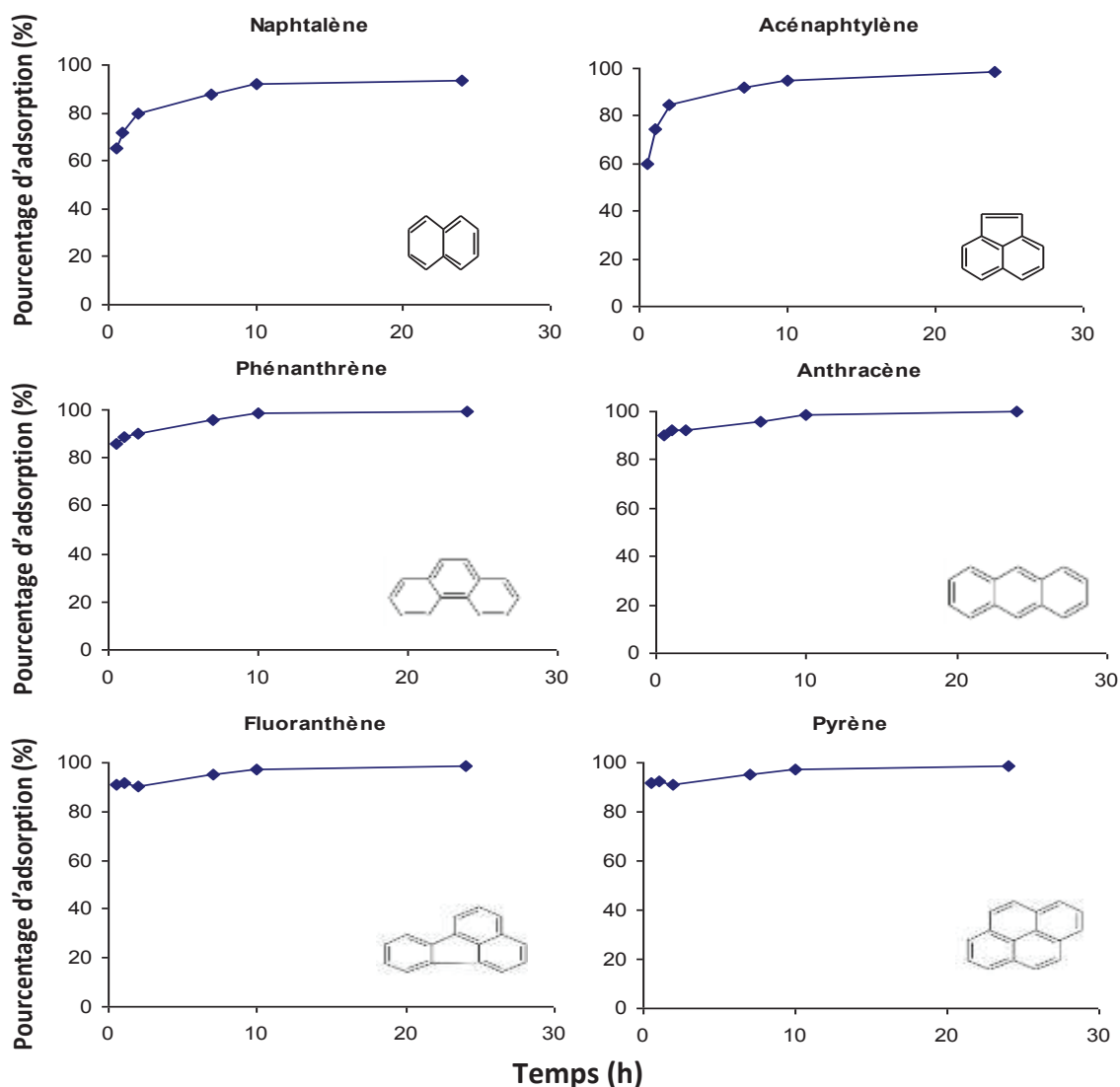
Le phénomène d'adsorption sur un matériau mixte d'oxyde de zirconium et de titane greffé par l'acide vinyl phosphonique est similaire au processus d'adsorption sur l'oxyde de zirconium greffé par l'acide vinyl phosphonique. Aucune sélectivité d'adsorption des HAP n'est observée.



Figure 15: Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur le matériau $(\text{ZrO}_2)_{90}(\text{TiO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$

II.2.7. Cinétique d'adsorption sur le tissu PP-COOH greffé par $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ à 0,2M :

La cinétique d'adsorption des HAP sur le tissu PP-COOH greffé par $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ à 0,2M montre des taux d'adsorption relativement similaires à ceux des poudres de TiO_2 fonctionnalisées, avec une adsorption rapide à partir de 30min de temps de contact. Avant l'équilibre d'adsorption, une compétition entre les HAP légers et moyens d'un côté et les HAP lourds de l'autre côté, est bien observée. Les HAP légers sont plus facilement adsorbés et peuvent accéder plus facilement aux sites d'adsorption, tandis que les HAP lourds représentent une chute du pourcentage d'adsorption avant d'atteindre un équilibre stable. Cette chute, ayant lieu après 2h de contact en batch, est accompagnée d'une augmentation du pourcentage d'adsorption des légers. Ce test met en évidence une affinité plus grande pour les HAP légers à s'adsorber sur ce tissu recouvert de nanoparticules $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ et donc un comportement similaire à ces mêmes nanoparticules.



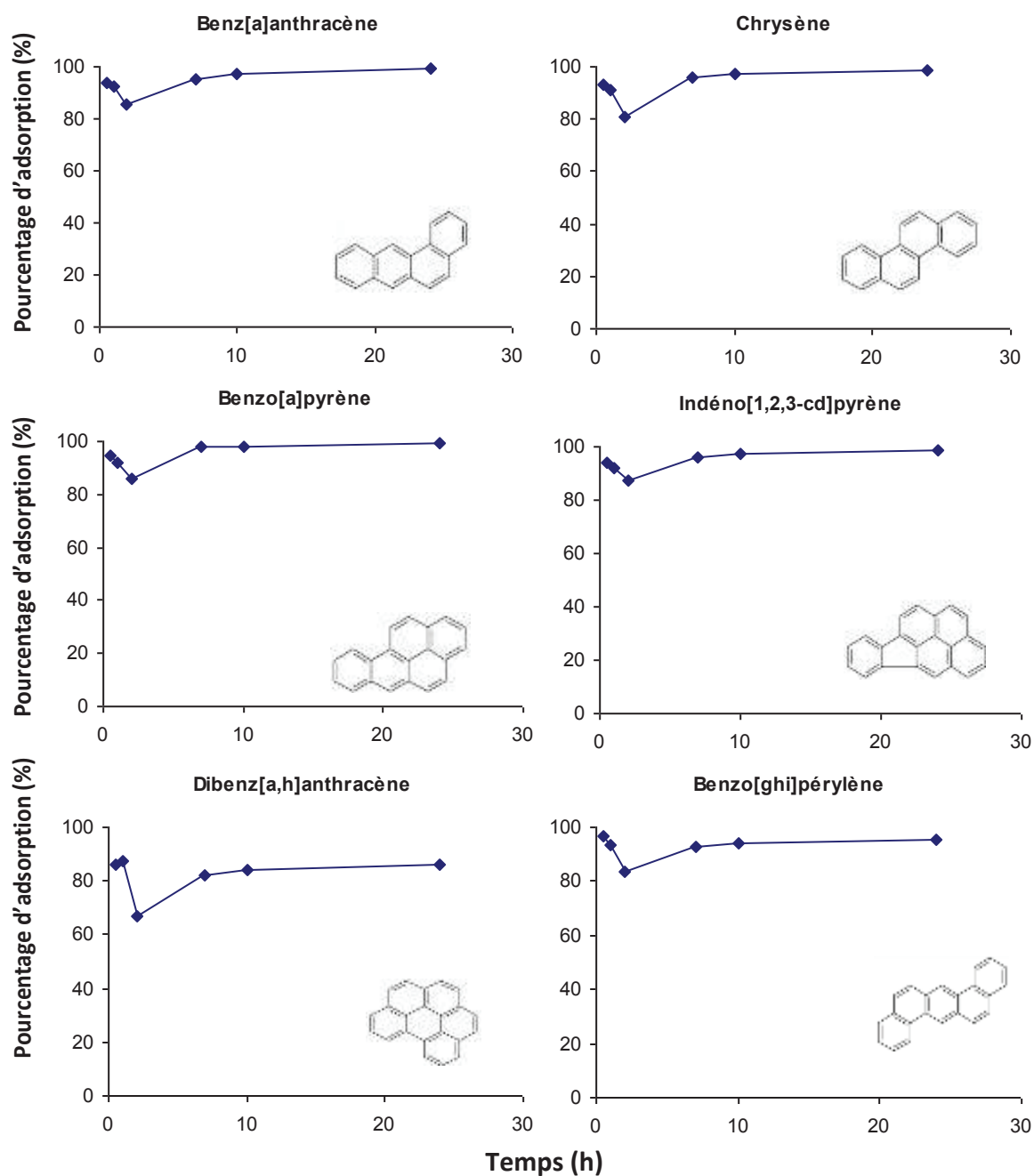
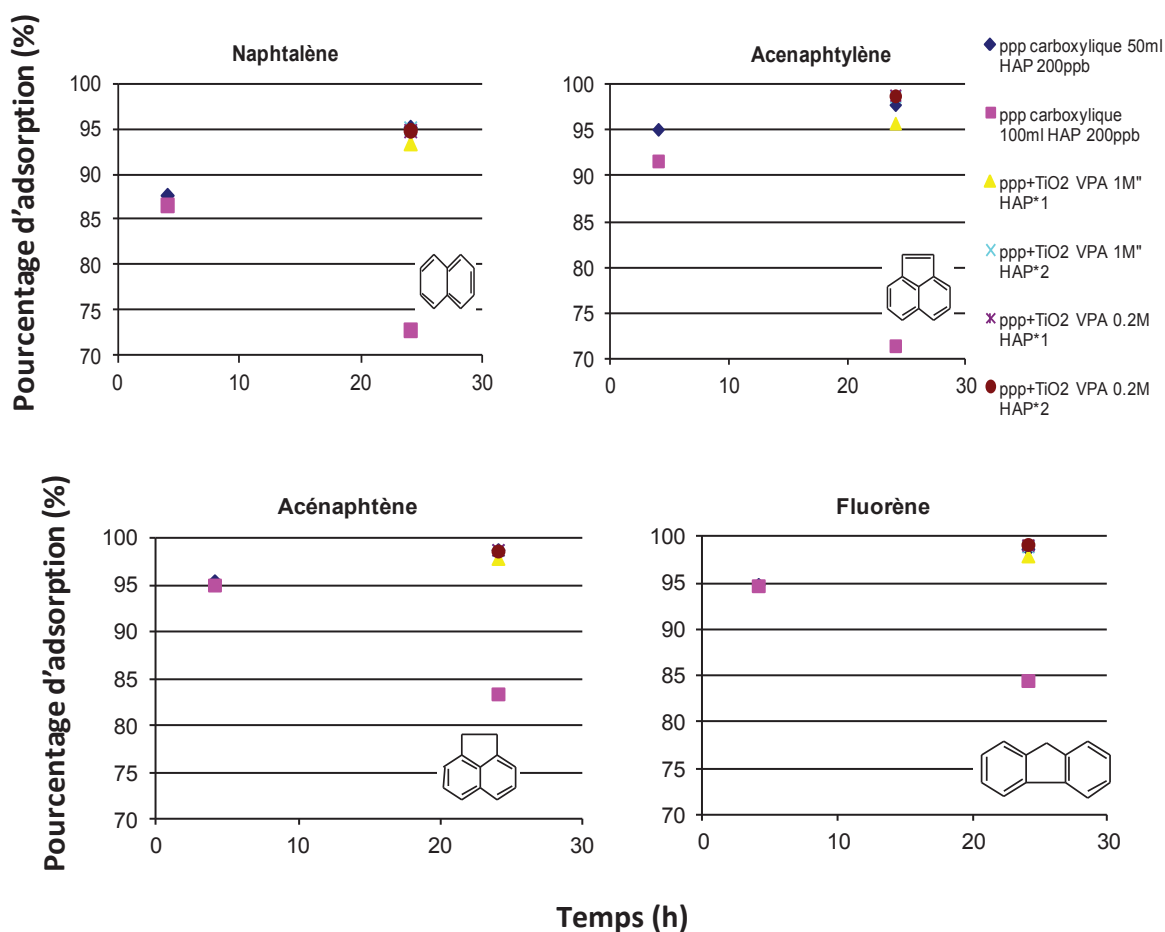


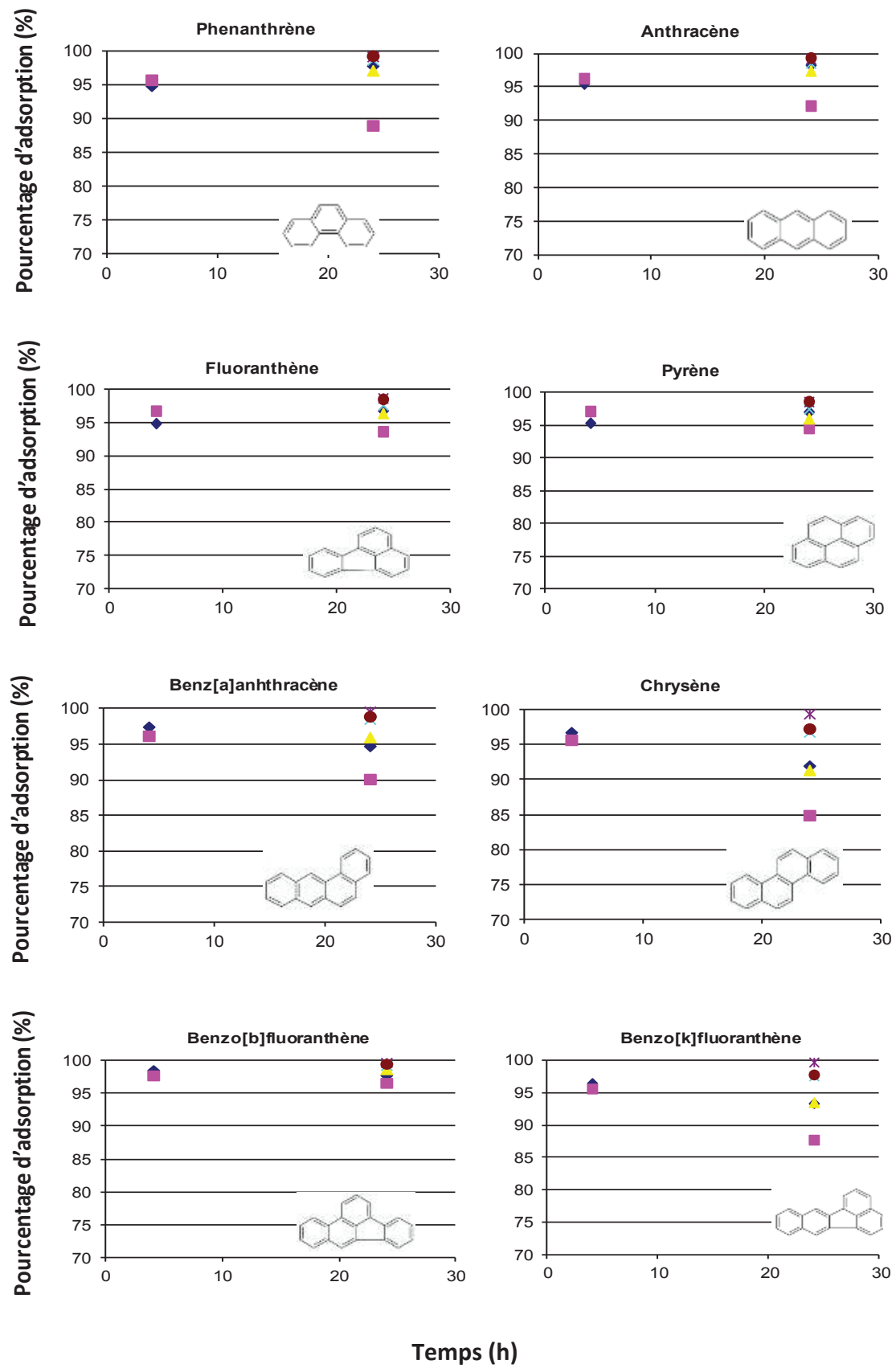
Figure 16: Cinétiques d'adsorption des 16 HAP EPA sur le tissu PP-COOH greffé par $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ à 0,2M

II.2.8. Comparaison des performances d'adsorption des différents nano-composites :

Les tests d'adsorption réalisés sur différents nano-matériaux composites (polypropylène carboxylique vierge PP-COOH, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1/\text{PP-COOH}$ (1M), et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1/\text{PP-COOH}$ (0,2M) dans des solutions plus ou moins concentrées en HAP, mettent en évidence une amélioration des

performances d'adsorption par rapport au tissu vierge. Celle-ci est surtout observée en doublant la quantité de HAP à adsorber en solution. Dans ces conditions, le tissu non greffé a une capacité d'adsorption moins élevée que celle du tissu greffé et les tissus greffés à 0,2M et 1M en $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ présentent des taux d'adsorption similaires pour les HAP légers et moyens. Le tissu à 0,2M semble cependant être plus performant que les autres tissus pour l'adsorption des HAP lourds. Ce fait est probablement dû à une plus petite quantité mais suffisante de TiO_2 sur les fibres du tissu, permettant ainsi une meilleure diffusion des HAP lourds vers les sites d'adsorption. Ce résultat confirme la conclusion tirée de la cinétique d'adsorption sur les tissus, mettant en œuvre une plus grande facilité à adsorber les HAP légers par rapport aux HAP moyens et lourds.





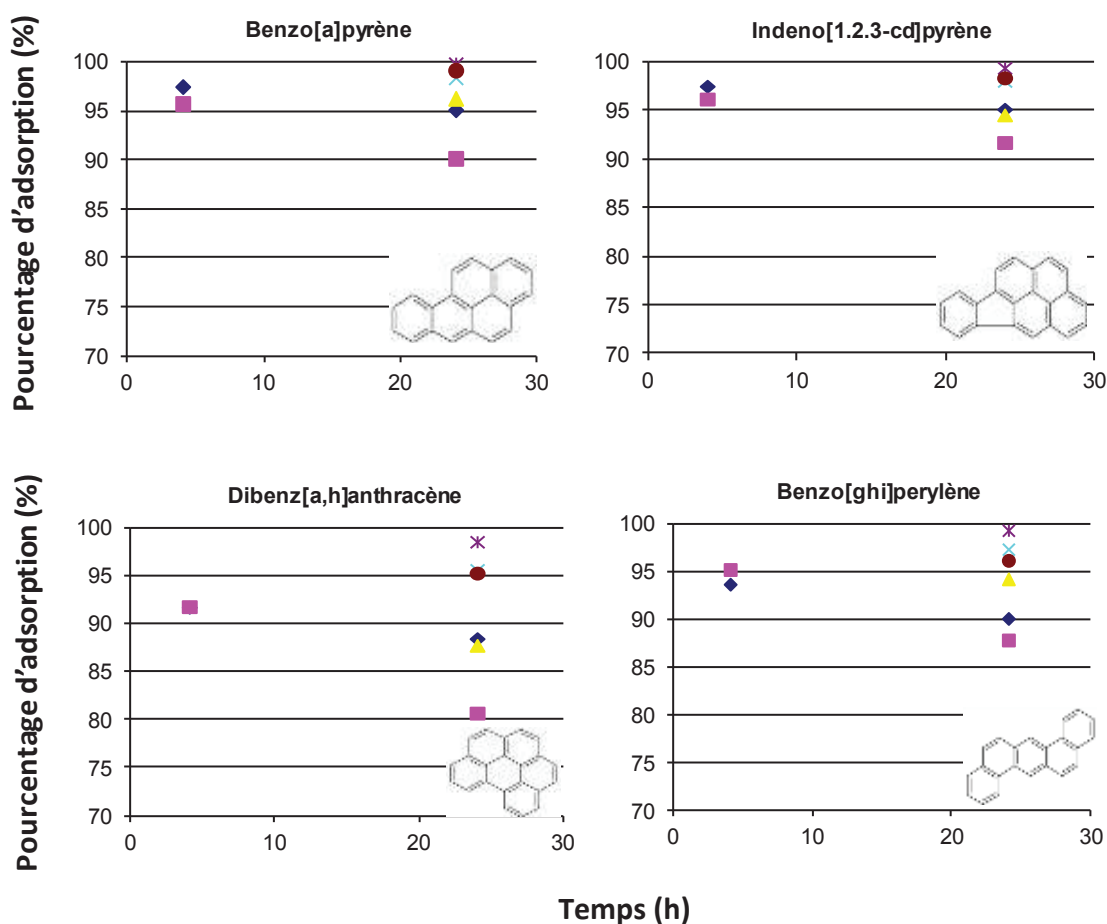


Figure 17: Adsorption des 16 HAP EPA sur le sur différents tissus et dans différentes conditions de concentration.

II.3. Comparaison du pouvoir adsorbant par rapport à des adsorbants commerciaux.

Tableau 1: Comparaison des taux d'extraction des HAP de l'eau contaminée sur différents adsorbants commerciaux

HAP	Strata-C18	HLB	Envi-Carb	SBSE	Envi-disk
Naphtalène	44	52	nd	49	45
Anthracène	41	55	nd	47	45
Fluoranthène	35	38	nd	38	28
Benzo(b)fluoranthène	38	29	nd	45	35
Benzo(k)fluoranthène	60	12	nd	47	54
Benzo(a)pyrène	29	22	nd	48	30
Benzo(g,h,i)perylene	57	71	nd	32	58
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	65	55	nd	57	56

Du fait que les études concernant le charbon actif en tant qu'adsorbant pour les HAP ne prennent en compte que les isothermes d'adsorption des HAP sur ce matériau, et qu'aucune des études effectuées ne donne de renseignements clairs sur la capacité d'adsorption du charbon actif (qui est connue pour être élevée mais pas de valeurs exactes), nous nous sommes intéressés à comparer nos matériaux avec des adsorbants commerciaux utilisés pour extraire les HAP des solutions aqueuses contaminées.

D'après le tableau 1 et d'après ce qui précède dans ce chapitre, les différents supports commerciaux présentent des taux d'extraction des HAP inférieurs aux taux des nanomatériaux élaborés dans ce travail, même en utilisant des quantités d'adsorbants plus importantes (dans cette étude 200mg d'adsorbants sont utilisés pour adsorber 100ppb de chaque molécule de HAP, dans nos conditions, 10 mg de matériau sont utilisés pour adsorber 200ppb de chaque molécule de HAP).

Les matériaux élaborés sont donc plus performants en terme d'adsorption par rapport aux solides commerciaux, nous aborderons dans la partie suivante la thématique de recyclabilité de ces nanomatériaux et nano-composites.

II.4. Etude de recyclabilité des matériaux :

Les matériaux étudiés précédemment présentent des adsorptions quantitatives des HAP en solution avec des différences de sélectivité. Afin de vérifier si ces matériaux peuvent être utilisés industriellement, ce qui nécessite par conséquent une régénération des poudres ou des tissus fonctionnalisés, des tests de recyclage ont été réalisés sur la majorité des différents matériaux. Après adsorption totale des HAP après 24h de contact, les solides ou les tissus sont récupérés et ensuite lavés pendant 24h dans l'acétate d'éthyle. Les HAP relargués en solution sont ensuite quantifiés par GC/TOF. La figure 18 montre que le pourcentage de récupération des HAP légers est très faible par rapport au taux de récupération des HAP moyens et lourds, les moyens étant eux aussi moins relargués que les lourds. Cette tendance à désorber (décrocher) les HAP lourds est commune pour tous les matériaux et les tissus lavés (figures 18 et 19). Sur les poudres, le pourcentage d'extraction ne dépasse pas les 60%, et le TiO_2 portant une fonction naphthalène (2 cycles aromatiques) semble être le matériau qui établit les plus fortes interactions avec les HAP

adsorbés. Ce fait est probablement dû à un phénomène de transfert de charge plus efficace avec deux cycles aromatiques qu'un seul. Le tissu greffé par du $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{VPA})_1$ est mieux extrait dans l'acétate d'éthyle que les poudres. Ce tissu permet de récupérer de pourcentages plus élevés des HAP légers (quantité triple par rapport aux poudres) et lourds (relargage dépassant les 60-70% pour certains HAP).

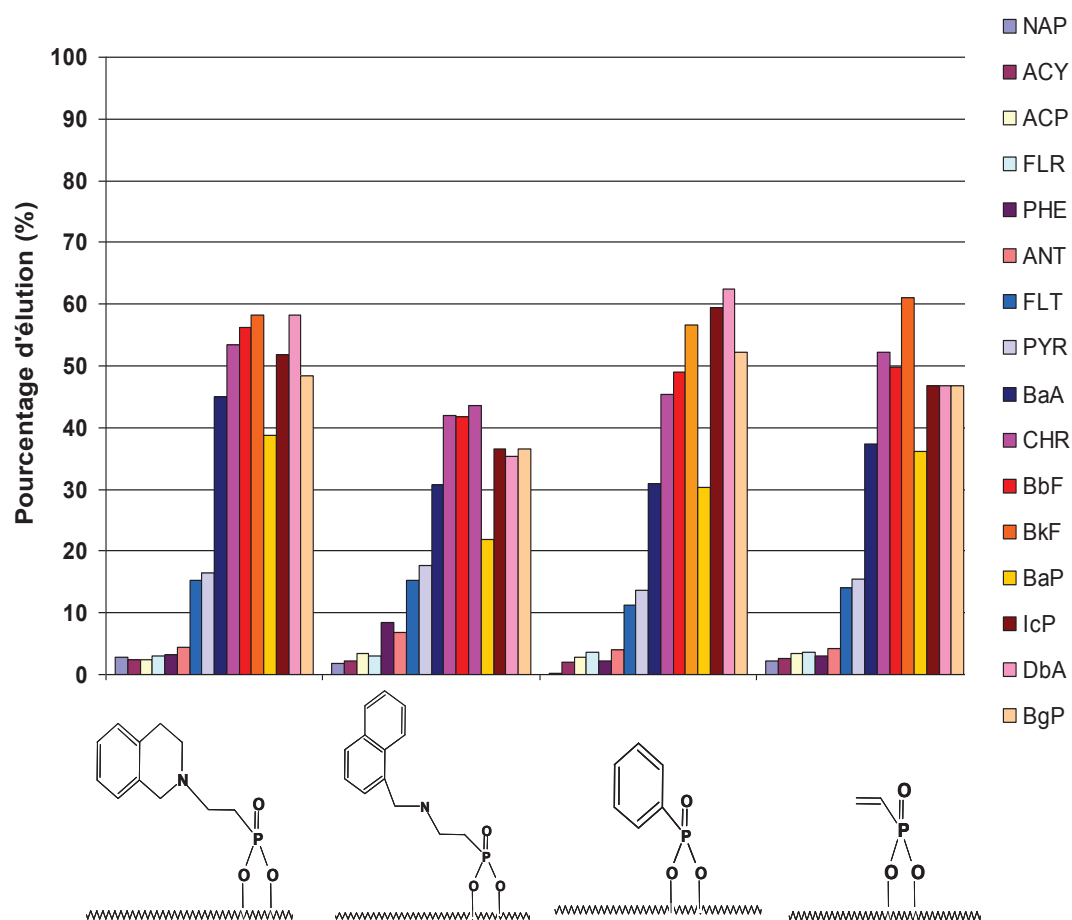


Figure 18 : pourcentage d'élution de HAP sur différents matériaux lavés après un maximum d'adsorption.

De plus, en comparant le tissu vierge et le tissu greffé (figure 19), nous sommes capables de mettre en évidence un transfert de charge de type π -stacking réversible, qui permet de récupérer plus facilement les HAP adsorbés que sur le tissu non fonctionnalisé. Pour ces derniers les HAP sont

adsorbés mais ne pouvant pas être élués, le tissu est par conséquent non performant seul pour des utilisations multiples. Cette étude devra être suivie par des études ultérieures en mettant en œuvre le nombre de cycles qui peut être réalisé avec les tissus avant qu'ils ne soient plus régénérables.

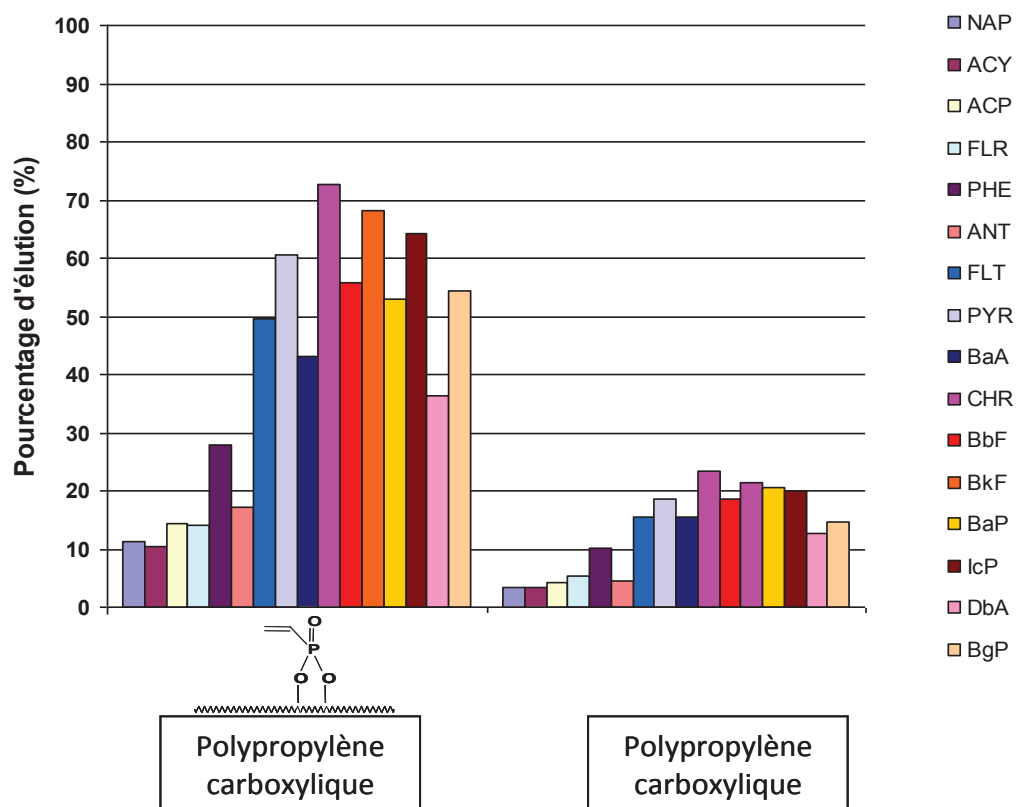


Figure 19 : pourcentage d'élué de HAP sur des tissus greffés ou non après un maximum d'adsorption.

III. Conclusion

L'étude du piégeage des HAP, existant en milieu aqueux à l'état de traces, par des matériaux hybrides a été réalisée en adoptant, premièrement, le protocole employé en SPE (conditionnement, fixation, lavage et élution). Tous les paramètres qui influencent le pouvoir de fixation ont été évalués sur des supports commerciaux connus pour leur bon pouvoir de rétention de HAP dans l'eau comme la strata-X.

Après adoption et validation d'un protocole complet pour la fixation et l'élution des HAP choisis sur les supports commerciaux sélectionnés (mode de dopage, nature de solvant, volume d'élution, vitesse d'élution, etc...) l'étude a été translatée aux supports hybrides préparés au laboratoire.

Ayant adopté le même protocole expérimental de fixation et d'élution, l'évaluation du pouvoir de rétention des matériaux hybrides et sa comparaison avec les résultats obtenus montre que les matériaux greffés sont plus performants que TiO_2 et qu'ils présentent un comportement différent des cartouches commerciales de type strata-X en raison de leur pouvoir de rétention élevé sur les HAP lourds (plus toxiques que les légers).

Des tests en batch réalisés, dans une deuxième étape, mettent en évidence l'effet potentiel du greffon organique en surface sur la reconnaissance des HAP, surtout pendant les premières heures d'adsorption et avant d'atteindre un maximum d'adsorption. Le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$ se trouve le plus adsorbant et le plus sélectif pour l'adsorption pour les HAP légers et le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$ pour les HAP moyens et lourds. Le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ATHP})_1$ lui aussi adsorbe efficacement les HAP lourds mais est moins sélectif que le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$ car il adsorbe aussi les HAP légers avec des pourcentages relativement élevés (80-85%), alors que le $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$ présente des pourcentages plus bas (36-78%). Il a été montré aussi que les matériaux amorphes à base de zirconium adsorbent tous les HAP sans discrimination. (Tableau 1)

Tableau 1 : Comparaison entre les performances et les sélectivités des différents nanomatériaux

Matériau	HAP légers	HAP moyens	HAP lourds	Temps d'équilibre (h)	Observations
$(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$	++++ (80-90%)	++ (23-61%)	++ (16-55%)	7	Pourcentages d'adsorption relativement élevés, les légers étant mieux adsorbés que les lourds et les moyens
$(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$	+ (18-41%)	+ (43-50%)	+ (43-73%)	Légers 24h Lourds 10h	Pourcentages d'adsorption relativement moyens, les lourds sont mieux adsorbés que les légers et les moyens
$(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$	++ (36-78%)	+++ (77-83%)	++++ (78-98%)	10h	Pourcentages d'adsorption relativement élevés, les lourds étant mieux adsorbés que les légers et les moyens
$(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ATHP})_1$	+++ (80-85%)	++++ (95-97%)	++++ (98-99%)	24h	Pourcentages d'adsorption élevés, les lourds sont légèrement mieux adsorbés que les légers et les moyens
$(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$	Quantitatif	Quantitatif	Quantitatif	0	Pas de sélectivité
$(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{10}(\text{AVP})_1$	Quantitatif	Quantitatif	Quantitatif	0	Pas de sélectivité

Pouvoir adsorbant le plus bas

Pouvoir adsorbant le plus important

La direction verticale concerne la comparaison entre les différents matériaux cités. (Les « + » n'expliquent que la différence entre ces matériaux). Chaque ligne du tableau permet de comparer les comportements du matériau correspondant vis-à-vis l'adsorption des HAP légers, moyens et lourds. (Les « + » ne permettent pas de comparer ces comportements). Les « + » permettent de trouver le matériau le plus adsorbant des 3 groupes de HAP. Les lignes associées aux « + » et aux pourcentages d'adsorption permettent de trouver le plus sélectif.

Les nanomatériaux composites ont démontré des performances d'adsorption non dégradée par rapport aux nanopoudres mais aussi une capacité d'adsorption plus élevée, facilitant par conséquence le traitement de micro-polluants et donc celui d'importants volumes d'eau en flux dynamique. De plus, ces matériaux composites se sont avérés potentiellement recyclables surtout pour la fraction des HAP lourds.

IV. Partie expérimentale :

1. Tests d'adsorption par SPE (extraction phase solide) sur le TiO_2 greffé par l'acide vinyl phosphonique avec différents rapports Ti/P :

Les matériaux utilisés sont les poudres de TiO_2 greffés par l'acide vinyl phosphonique avec les rapports Ti/P suivants : 100 /1 ; 75/1 ; et 25/1.

1. Les cartouches SPE sont préparées en pesant 100 mg de chaque adsorbant (75, 100 and 125) dans une seringue de 1 ml bouchée par du coton.
2. Les adsorbants sont conditionnés par 3 ml dichlorométhane suivi par 3 ml méthanol, puis rincés avec 3 ml d'eau.

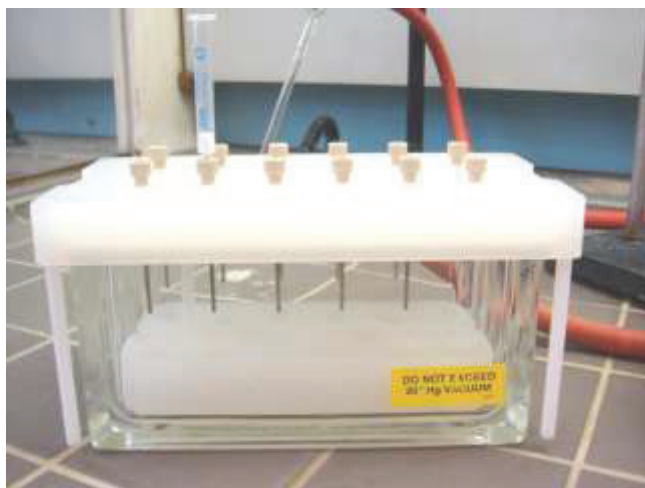


Figure 1 : Le montage extraction phase solide sous vide.

3. L'eau dopée par les 16 HAPs est préparée en ajoutant 100 μl d'une solution de 16 HAPs de 10 ppm à 5 ml d'eau.
4. L'eau dopée est percolée sur les cartouches à faible pression. L'eau qui passe à travers la cartouche est récupérée afin d'être analysée pour la présence des HAPs sur des cartouches C18.
5. Les cartouches sont séchées pour 1 h sous vide.
6. L'élution des composés adsorbés est réalisée en passant 3 ml dichlorométhane suivi par 3 ml méthanol.

7. L'extrait est concentré à 40°C et sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 200 µl.
8. L'étalon interne est ajouté (20 µl de PYR d10 de 25 mg/L)
9. Les éluats sont analysés par GC/MS en mode SIM et le pourcentage d'élution par solvant organique est calculé.
10. Afin de calculer le pourcentage d'adsorption sur les adsorbant 75, 100 et 125, l'eau récupérée de l'étape (4) est analysée de la même façon mais en utilisant des cartouches C18 (100 mg, 1 ml). L'élution est réalisée avec 3 ml de dichlorométhane.

2. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO₂ greffés :

Les matériaux utilisés pour ces tests sont le TiO₂ pur, le TiO₂ greffé par l'acide vinyl phosphonique et le TiO₂ greffé par la benzylamine.

1. Les cartouches SPE sont préparées en pesant 50 mg de chaque adsorbant dans une seringue de 1 ml bouchée par du coton.
2. Les adsorbants sont conditionnés par 3 ml de l'acétate d'éthyle, puis rincés avec 3 ml d'eau.
3. L'eau dopée par les 16 HAPs est préparée en ajoutant 1176 µl d'une solution de 16 HAPs de 17 ppm à 20 ml d'eau.
4. L'eau dopée est percolée sur les cartouches à faible pression. L'eau qui passe à travers la cartouche est récupérée afin d'être analysée pour la présence des HAPs sur des cartouches strata-X.
5. Les cartouches sont séchées pour 1 h sous vide.
6. L'élution des composés adsorbés est réalisée en passant 3ml de l'acétate d'éthyle.
7. L'extrait est concentré à 40°C et sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 200 µl.
8. L'étalon interne est ajouté (20 µl de PYR d10 de 25 mg/L)
9. Les éluants sont analysés par GC/TOF en mode SIM et le pourcentage d'élution par solvant organique est calculé.
10. Afin de calculer le pourcentage d'adsorption sur les trois adsorbants, l'eau récupérée de l'étape (4) est analysée de la même façon mais en utilisant des cartouches strata-X. L'élution est réalisée avec 3 ml d'acétate d'éthyle.

3. Tests d'adsorption par SPE sur différents TiO_2 greffés mélangés avec la silice :

Pour cette série de tests, les adsorbants utilisés sont dilués avec de la silice chromatographie 60. Les adsorbants utilisés sont le TiO_2 pur, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$ et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$,

Le mode opératoire de l'extraction phase solide est le même que le mode précédent mais en partant de 10 mg de chaque adsorbant avec 40 mg de la silice.

4. Tests d'adsorption en batch sur différents TiO_2 greffés :

Les matériaux choisis pour ces tests sont les suivants : $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$, $(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{90}(\text{ZrO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, PP-COOH, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1/\text{PP-COOH}$

Pour l'ensemble de ces tests, une solution de HAP à $C = 200\text{ppb}$ est préparée en diluant 4ml d'une solution standard à 500ppm contenant les HAP de l'US-EPA dans un mélange eau : éthanol (24 :1). Les quantités des 16 HAP étant égales dans la solution mère standard.

Les batchs sont réalisés en utilisant 10mg de chaque matériau solide dans 50ml de l'eau.

Pour les tissus, les batchs sont réalisés en utilisant des morceaux de tissu contenant 10 mg de poudre greffée dans 50ml de l'eau.

Pour étudier la capacité maximale d'adsorption des matériaux, des tests sont réalisés sur l'ensemble des matériaux en doublant la quantité des HAP en solution, en introduisant donc 10 mg de matériaux dans 100 ml de la solution à 200 ppb en HAP.

Des prélèvements de 12 ml sont réalisés après 1, 2, 4, 7, 10 et 24h.

Les 12 ml de chaque test sont centrifugés et 10 ml sont analysés par SPE en utilisant comme précédemment les cartouches commerciales strata-X pour extraire les HAP non adsorbés, donc restant en solution. L'élution des composés adsorbés est réalisée en passant 3 ml de l'acétate d'éthyle. L'extrait est concentré à 40°C et sous flux d'azote jusqu'à un volume final de 200 μl . Les éluats sont analysés par GC/TOF en mode SIM et le pourcentage d'élution par solvant organique

est calculé. Il est ainsi aisé de calculer par différence le pourcentage d'adsorption des 16 HAP sur chaque matériau.

5. Tests de recyclabilité.

Les matériaux choisis pour ces tests sont les suivants : $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{APP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ABNP})_1$, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{ANMP})_1$ et $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AHQP})_1$, PP-COOH, $(\text{TiO}_2)_{100}(\text{AVP})_1/\text{PP-COOH}$.

Comme précédemment, 10mg de matériau (ou tissu contenant 10mg de poudre) sont agités pendant 24h dans 50ml d'une solution en HAP. Ensuite le solide est récupéré par centrifugation et lavé dans 50ml d'acétate d'éthyle pendant 24h. Cette solution est ensuite analysée par GC-TOF pour quantifier les HAP récupérés en solution.

V. Références.

- [1] Camel, V. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2003**, 58, 1177-1233.
- [2] Liska, I. *J. Chromatogr. A.* **2000**, 885, 3-16.
- [3] Alexandratos, S. D.; Crick, D. W. *Ind. Engin. Chem. Res.* **1996**, 35, 635-644.
- [4] Masqué, N.; Marcé, R. M.; Borrull, F. *trends in analytical chemistry* **1998**, 17, 384-394.
- [5] Lima, R.; Ch. Leandro Erthal, S. K. *Talanta* **1996**, 43, 977-983.
- [6] Pasti, L.; Jouan-Rimbaud, D.; Massart, D. L.; Noord, O. E. d. *Analytica Chimica Acta* **1998**, 364, 253-263.
- [7] Lehmann, M.; Zouboulis, A. I.; Matis, K. A. *Chemosphere* **1999**, 39, 881-892.
- [8] Mui, E. L. K.; Ko, D. C. K.; McKay, G. *Carbon* **2004**, 42, 2789-2805.
- [9] Hennion, M.-C. *J. Chromatogr. A.* **2000**, 885, 73-95.
- [10] Wang, X.; Zuang, Z.; Yang, C.; Zhyu, F. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1998**, 53, 1437-1445.
- [11] Martins, A. O.; da Silva, E. L.; Carasek, E.; Laranjeira, M. C. M.; de Fávère, V. T. *Talanta* **2004**, 63, 397-403.
- [12] Haratake, M.; Yasumoto, K.; Ono, M.; Akashi, M.; Nakayama, M. *Analytica Chimica Acta* **2006**, 561, 183-190.
- [13] Bloom, W.G.J.; Wheeler, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7847-7849

Conclusions générales et perspectives

Dans le cadre de cette étude sur la synthèse de matériaux hybrides « inorganique-organique pour la dépollution d'effluents aqueux, deux voies de préparation ont été explorées soit « *in situ* » via une approche moléculaire et le procédé sol-gel, soit « *ex situ* » via la modification de surface de nanoparticules par greffage de molécules organiques.

La première étape de ce projet, commune à ces deux voies, a donc été l'élaboration d'une méthodologie de synthèse simple et versatile des motifs organiques de surface ; et en particulier la synthèse d'acides phosphoniques portant de groupements insaturés ou (poly-)aromatiques afin de permettre la formation de complexes de transfert de charge de type π -stacking avec les molécules de HAP ciblées.

La stratégie de synthèse basée sur la réaction de couplage palladocatalysée de Heck entre le vinylphosphonate de diéthyle avec des halogénures d'aryles [schéma 1 (1)] a donné de bons rendements (76-100%). Cependant, les difficultés de purification des produits, conduisant à des rendements isolés faibles, et les temps de réaction relativement longs nous ont poussés à optimiser une stratégie basée sur la réaction d'aza-Michael entre le vinylphosphonate de diéthyle et des amines primaires ou secondaires [schéma 1 (2)].

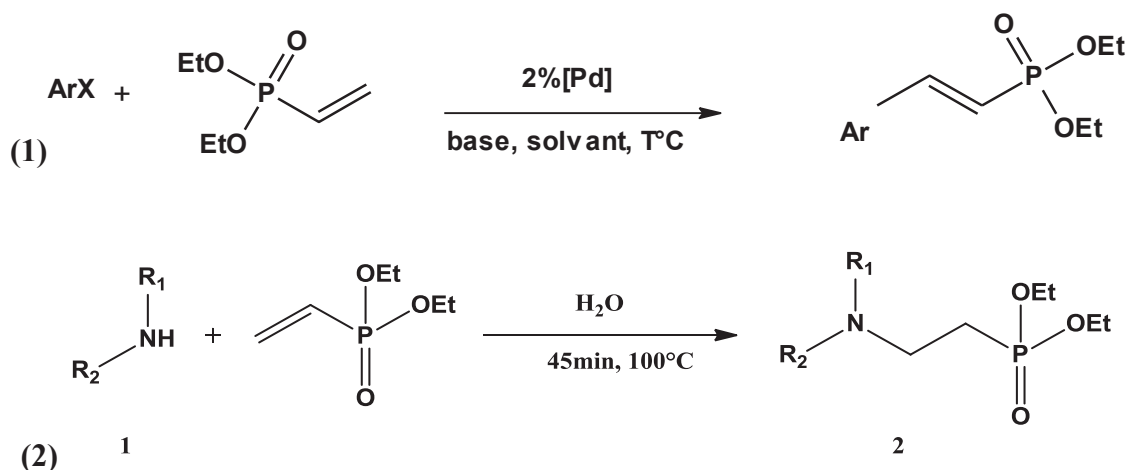


Schéma 1 : Réaction de Michael entre une amine et le vinyl phosphonate d'éthyle

Cette voie de synthèse nous a permis de préparer des produits propres, rapidement avec de bons rendements (75 %-100 %) et en présence d'eau comme catalyseur/solvant. La mise au point de la réaction a été menée sur l'addition de la benzylamine sur le vinylphosphonate de diéthyle en évaluant différents solvants parmi lesquels l'eau, l'éthanol, le méthanol et le mélange Eau:EtOH

(1:1). Les résultats montrent que l'eau est le solvant le plus efficace pour cette réaction avec un rendement de 94% et une conversion totale après 45min sous reflux. La réaction est possible dans les autres solvants mais elle nécessite des temps de réactions plus longs. Une fois ces conditions validées, elles ont été appliquées à une large gamme d'amines portant des motifs aromatiques condensés donnant des rendements isolés élevés (>75%). Les amines secondaires montrent une réactivité supérieure à celles des amines primaires avec des rendements isolés de 100% (bien que les primaires réagissent bien encore, 75 %; 94% ; 97%). Cette différence de réactivité nous a poussé ensuite à étudier la sélectivité de l'addition d'aza-Michael pour une diamine, la N-méthylethylènediamine, portant à la fois une amine primaire et une secondaire, un cas non décrit dans la littérature. Les résultats de ces tests montrent qu'un excès de l'amine (5 :1) par rapport au vinyl phosphonate de diéthyle, favorise sélectivement la mono-addition sur l'amine secondaire, alors qu'un excès du vinyl phosphonate (5 : 1) favorise la di-addition sur les deux fonctions amines. Les esters élaborés ont ensuite été hydrolysés en acides phosphoniques correspondants par hydrolyse de dérivés intermédiaires silylés P-OSiR₃ par une étape de méthanolyse par ajout d'un excès de méthanol, à température ambiante (schéma 2).

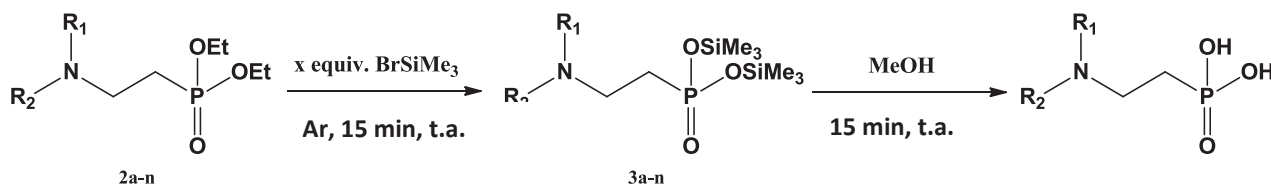


Schéma 2 : synthèse des acides phosphoniques à partir des esters phosphoniques correspondants.

Pour obtenir les nanomatériaux TiO₂ hybrides, nous avons procédé à une approche moléculaire en modifiant tout d'abord la sphère de coordination de l'isopropoxyde de titane Ti(OiPr)₄ par les différents acides phosphoniques déjà synthétisés afin d'obtenir quantitativement les alcoxydes hétéroleptiques [Ti₂(OiPr)₆(O₂)P(O)-R]_m (schéma 3)



Schéma 3 : synthèse des alcoxydes hétéroleptiques de titane

Leur co-hydrolyse en mélange avec $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, en faisant varier les quantités respectives des deux précurseurs, a permis le contrôle du degré de fonctionnalisation de surface (Ti/P) et l'élaboration d'une série de nanomatériaux possédant différents groupements de surface insaturés ou (poly-)aromatique. Les matériaux obtenus sont cristallisés de type anatase avec une taille moyenne de cristallite constante de 5-6 nm. Ces résultats présentent l'avantage d'un contrôle de la chimie de surface sans variation de la taille des nanoparticules de TiO_2 . Nous avons également tenté d'élaborer des matériaux à base de zirconium pour éviter la photocatalyse intrinsèque au TiO_2 mais seuls des matériaux amorphes et peu caractérisés ont été obtenus.

La présence de la partie organique en surface a pu être confirmée par RMN du ^{31}P , par infra-rouge et par ATG/ATD. Par ailleurs, nous avons essayé de décrire le mode de liaison des phosphonates (mono-, bi- ou tri-dentate) en surface de TiO_2 . Les spectroscopies RMN et infra-rouge montrent plusieurs signaux relatifs aux liaisons $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{OH}$ et $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, en faveur d'un mélange des différents modes de greffages existant en surface des nanomatériaux et en accord avec la littérature. Des études sont en cours avec le centre RMN à Haut Champ de Lyon et en collaboration avec le Dr Guido Pintacuda pour permettre en place des séquences de pulse RMN ciblant les atomes de P, afin de simplifier les spectres et d'attribuer de façon univoque les différents déplacements chimiques. Une autre possibilité serait le marquage des acides phosphoniques par de l'oxygène 17 lors de l'étape d'hydrolyse.

La voie de synthèse par post-fonctionnalisation de nanoparticules de TiO_2 pré-formées a conduit à des matériaux qui présentent différentes molécules de surfaces, du fait de réactions ou de dispersion incomplète, et nécessite des temps de réaction assez longs. Cette mixité de structure en surface de nos nanomatériaux est à éviter, dans un premier temps, si l'on veut vérifier l'impact d'un seul facteur sur les performances d'adsorption des HAP. Cette voie a donc été minorée dans cette étude.

La possibilité de déposer ces nano-objets sur différents substrats de type polypropylène, lors de l'étape d'hydrolyse du procédé sol-gel, a conduit à des nano-composites. Ceux-ci ont été élaborés afin d'avoir un support pour les nano-poudres hybrides permettant d'une meilleure dispersion des sites de complexation et de traiter ultérieurement de gros volumes d'eaux sur des temps courts. Cette synthèse a consisté à immerger le tissu de polypropylène dans une solution d'alcoxyde modifié $[\text{Ti}_2(\text{OiPr})_6(\text{O}_2)\text{P}(\text{O})\text{-R}]_m$ en mélange avec $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ et ensuite l'hydrolyser afin d'avoir une couche de TiO_2 fonctionnalisé sur les fibres du tissu de polypropylène sans en boucher les interstices. En faisant varier différents paramètres de synthèse tels que le type de substrat de polypropylène (activé ou pas), le temps de contact entre le tissu et la solution d'alcoxyde et la concentration de cette dernière, les conditions opératoires suivantes :

- $C_{\text{Ti}} = 0,2\text{M}$
- Temps de trempage = 30 minutes
- Fibres de polypropylène activées par des fonctions carboxyliques = PP-COOH

ont conduit à un matériau composite en adéquation avec le cahier des charges pour les tests d'adsorption de HAP.

La dernière partie de ce travail a consisté à valider le concept c'est-à-dire l'utilisation de ces matériaux nano-structurés pour l'élimination de molécules de HAP dans des effluents aqueux. Nos matériaux ont donc été testés sous forme de cartouche SPE, dans un premier temps puis en batch sur des solutions modèles de 16 HAP. De manière générale, ils se sont avérés plus performants que le TiO_2 pur et une série de supports commerciaux, et nous avons pu montrer que la quantité de greffon mais également leur structure a un impact sur la sélectivité vis-à-vis soient des HAP lourds, soient des HAP légers. Ce résultat n'a jamais été décrit dans la littérature et, de façon très intéressante, est complémentaire avec des cartouches commerciales de type Strata-X ou à base de charbon actif. Un autre point intéressant, qui les distingue des matériaux carbonés, est leur potentialité à pouvoir être recyclé.

Il reste néanmoins de nombreuses études à faire avant l'utilisation de tels objets et matériaux composites pour la dépollution d'effluents aqueux que ce soit en génie chimique ou en chimie analytique, dont les résultats de cette étude en seront les bases conceptuelles.

Partie expérimentale générale

I. Synthèse et caractérisations des précurseurs

A - Conditions générales de synthèse

La manipulation des produits sensibles à l'air a été effectuée sur double rampe à vide/argon en utilisant de la verrerie spéciale: tubes de Schlenk, canules et frittés hermétiques pour filtration, ampoules scellées pour le stockage des produits. L'argon utilisé était désoxygéné sur catalyseur BTS (C) chauffé à 100°C, puis séché sur tamis moléculaires (3Å) et P_4O_{10} . Ensuite, un système de purification de l'argon (cartouches de purification de l'oxygène et de l'humidité « Agilent ») a été utilisé.



Figure 1 : Rampe à vide et verrerie pour le travail sous atmosphère inerte

Toute la verrerie utilisée a été séchée et conservée dans une étuve à environ 120°C. Elle est dégazée sous vide préalablement à toute utilisation de façon à ce que l'eau adsorbée à la surface du verre ne soit pas à l'origine d'hydrolyse. Les solvants ont été préséchés puis distillés sur une « fontaine à solvants » MB-SPS-800.

B- Méthodes de caractérisations :

1) Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les spectres infrarouges des matériaux préparés ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN-ELMER, Paragon 500 à transformée de Fourier. Ils ont été enregistrés en transmittance dans la zone de fréquence 4000 à 400 cm^{-1} . Les poudres issues de la préparation des matériaux ont fait l'objet de pastillage avec du KBr. Cependant, pour les produits sensibles à l'air, une suspension

de fines particules dans une huile minérale : le Nujol ou le Fluorolub (séché sur fil de sodium) est déposée entre deux pastilles de KBr sous flux d'argon. Les spectres obtenus permettent d'identifier rapidement certains groupements fonctionnels présents dans les composés. La position des bandes d'absorption est indiquée en cm^{-1} .

2) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN liquide sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AM 250 (^1H -250 MHz ; ^{13}C -62,9 MHz ; ^{31}P -101,2 MHz). Pour les produits sensibles, les tubes RMN, conservés sous argon, sont préparés sous flux d'argon sortant du fait de la sensibilité des produits. Les solvants (deutérés) utilisés sont tous distillés, désoxygénés et stockés sur tamis moléculaire.

Les échantillons destinés au tracé des spectres sont solubilisés dans le solvant deutéré approprié. Pour les autres produits non sensibles à l'air, les tubes RMN sont préparés de la même manière pas sous atmosphère inerte. La sonde utilisée est une sonde quadrinoyaux (QNP) et les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au résidu protique du solvant. La multiplicité des signaux est indiquée comme suit : s = singulet, d = doublet, dd = doublet dédoublé, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet ou massif. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz).

3) Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses CPG sont réalisées sur un chromatographe HP 5890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), d'un passeur HP 6890, d'une colonne HP-5 (5 % phenylméthylsiloxane, 30m*0,25 mm de diamètre interne* 0.25 μm de largeur du film). Le gaz vecteur est l'azote et les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement fixées à 280°C et 3100°C. Dans le cas d'arylation du diéthyl vinylphosphonate, des prélèvements du milieu réactionnel ont été faites suivi d'une mini-extraction dans un tube à essai. A ces prélèvements 2ml d'eau distillé plus 2ml du DCM ont été ajoutés. La phase organique est prélevée puis séchée par filtration sur MgSO_4 . Les conversions et sélectivités sont basées sur les aires relatives des signaux du chromatogramme par rapport à un étalon (bi-phényle ou dodécane) calibré par rapport au produit pur.

Le programme de température varie selon les réactions réalisées :

A- Arylation du diéthyl-vinylphosphonate: 2 min à 100°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2 min à 170°C ; 35°C/min jusqu'à 250°C ; 5 min à 250°C ; 30°C/min jusqu'à 280°C ; 30 min à 280°C.

B- Couplage de Heck en milieu aqueux : 7min à 50°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2min 170°C ; 35°C/min jusqu'à 300°C ; 5 min à 300°C ; 25 min à 300°C.

1) Chromatographie de masse en phase gazeuse (CPG-SM)

Les analyses CPG-SM sont réalisées sur un chromatographe Shimadzu GC-MS-QP2010 équipé d'une colonne Supelco SLB-5MS (95 % méthylpolysiloxane + 5 % phénylpolysiloxane 30m*0.25mm*0.25 μm). Le gaz vecteur est l'hélium et les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement à 250°C et 280°C. Le Programme de chauffage comme en CPG dépend de la réaction mise en jeu :

A- Arylation du diéthyl-vinylphosphonate : 2 min à 100°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2 min à 170°C ; 35°C/min jusqu'à 250°C ; 5 min à 250°C ; 30°C/min jusqu'à 280°C ; 30 min à 280°C.

B- Couplage de Heck en milieu aqueux : 7min à 50°C ; 15°C/min jusqu'à 170°C ; 2min 170°C ; 35°C/min jusqu'à 300°C ; 5 min à 300°C ; 25 min à 300°C.

2) Chromatographie

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées sur plaque de silice (gel de silice 60 F254 Fluka), puis révélées à l'aide d'une lampe UV (254 nm).

Les chromatographies préparatives sur colonne sont effectuées sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique sur gel de silice 60 A (SDS) de granulométrie 40-63µm. Les conditions d'élution sont données dans les caractérisations des produits.

6) Chromatographie Gazeuse- Temps de Vol (ou GC-ToF, GC-Time of Flight)

La colonne utilisée est une DB-5MS UI (30m×0.25mm I.D, épaisseur 0.25µm). Le gaz vecteur est l'hélium. L'injection est réalisée en mode splitless (1µL) à une température de 300°C. Le gradient de chauffe est : 60 °C (1 min) à 320 °C (25 °C/min), 32°C pendant 10 min.

I- Techniques de caractérisations des matériaux oxydes :

1) Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux contenant un volume suffisamment important de matière cristallisée sans orientation préférentielle. Les phases cristallisées sont ensuite identifiées par comparaison avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de 70000 composés (fichier J.C.P.D.S.). La diffraction des rayons X ne peut, par contre, être utilisée pour analyser les matières amorphes, ou dont l'arrangement des atomes est désordonné. Elle présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et applicable sur des petites quantités de matière.

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker (Siemens) D5005. Les rayons X sont générés par la source de radiation Cu K $\alpha_1 + \alpha_2$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) sur une gamme 2θ comprise entre 3 et 80° à une vitesse de 0,02°.s⁻¹. La largeur des pics obtenus sur les diffractogrammes est liée à la taille des cristallites qui peut être estimée par l'équation de Debye-Scherrer : $L_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(2\theta/2)$

Où L_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl),

K est la constante de Scherrer,

λ est la longueur d'onde monochromatique des rayons X,

β est la largeur de la raie,

et 2θ est l'angle de Bragg.

2) L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Elle mesure la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance de haute sensibilité lorsque cet échantillon est chauffé, sous vide, sous atmosphère oxydante, réductrice ou inerte. Les courbes enregistrées, appelées thermogrammes, sont obtenues sous air à pression atmosphérique. Ces thermogrammes procurent des informations sur les réactions de décomposition, et permettent de déterminer les intervalles de températures dans lesquels les différents solvants et groupements organiques sont éliminés. Grâce à cette analyse, on arrive à calculer la perte de masse due aux groupements organiques greffés en surface.

3) L'analyse thermique différentielle (ATD)

Elle mesure la différence de température entre un échantillon et une référence lorsque les deux sont chauffés sous la même atmosphère. La différence de température ΔT entre la référence T_r et l'échantillon T_e ($\Delta T = T_r - T_e$) est suivie et tracée en fonction de T_e sous forme de thermogramme différentiel. Les pics présents dans un thermogramme différentiel résultent des changements physiques et des réactions chimiques induites par chauffage de l'échantillon. Les réactions chimiques peuvent être exothermiques ou endothermiques.

Dans le cadre de ce travail, l'ATG et l'ATD ont été réalisées simultanément sur une thermobalance SETARAM équipée de l'option ATD. Les conditions expérimentales et d'enregistrement sont :

- Atmosphère : air ;
- Creuset en céramique réfractaire ;
- Domaine de température : 20 à 900°C ;
- Vitesse de chauffe : $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$;

4) L'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote à 77 K

L'échantillon est préalablement désorbé sous vide. Ensuite, la quantité d' N_2 adsorbé puis désorbé par la surface de l'échantillon est mesurée en fonction de la pression relative ($0 < P/P_0 < 1$ avec P_0 = pression de vapeur saturante de N_2). La courbe résultante peut présenter une hystérèse qui caractérise la porosité du matériau. La méthode BJH permet d'obtenir la distribution de taille des pores ainsi que le volume de ces pores. L'équation BET permet de calculer la surface spécifique du matériau. L'appareil utilisé est un ASAP 2010 (Micromeritics).

5) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. La microscopie électronique à balayage a été effectuée sur un microscope HITACHI S800 sous une tension de 15kV. L'intérêt de ce nouvel appareil est d'une part de ne plus nécessiter la métallisation de l'échantillon (possibilité d'observer des objets hydratés), d'autre part, d'observer

des matériaux sous un environnement expérimental donné en terme de pression (10^{-5} torr à 10 torr), de température (de - 20°C à 1500°C) et de composition de gaz (H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , ...).

7) Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN-solide)

Les spectres RMN solide ^{31}P sont enregistrés sur un spectromètre Bruker DSX400. La sonde est une sonde CP-MAS 4mm avec des vitesses de rotation de 5 à 10Kz.

Annexes



Synthesis of 2-(Arylamino)ethyl phosphonic acids via the aza-Michael addition on diethyl vinylphosphonate

Nadine Bou Orm^a, Yasmina Dkhissi^a, Stéphane Daniele^a and Laurent Djakovitch^{a, *}

^a *Université de Lyon, CNRS, UMR 5256, IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon, 2 avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne cedex, France.*

ARTICLE INFO

Article history:

Received

Received in revised form

Accepted

Available online

Keywords:

β -aminophosphonic esters

β -aminophosphonic acids

"On water" aza-Michael addition

Selective phosphonic ester hydrolysis

ABSTRACT

A simple way of synthesising 2-(Arylamino)ethyl phosphonic esters and acids via the aza-Michael addition of amines to diethyl vinylphosphonate "on water" was developed. Various 2-(Arylamino)ethyl phosphonates were initially produced through the condensation of primary and secondary amines with diethyl vinylphosphonate, focusing on those bearing one aromatic moiety, giving generally good to high yields (i.e. 75-100%). These phosphonic esters were then hydrolysed in presence of bromomethylsilane to give quantitatively the corresponding phosphonic acids.

2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +33-472-445-381; fax: +33-472-445-399; e-mail: laurent.djakovitch@ircelyon.univ-lyon1.fr

1. Introduction

Organophosphorus compounds are commonly identified as key intermediates in the study of various biochemical processes.¹ Some of them demonstrated also various biological activity as antibacterial, anti-HIV or protease inhibitors.^{1,2} This attractive area has led to the synthesis of numerous so-called “phosphorus analogues”.³ Among these, β -aminophosphonic esters and acids represent an important family to which belong naturally occurring molecules isolated from *Ciliate protozoa*.⁴ Thus the development of useful procedure for the synthesis of β -aminophosphonic esters and acids is of crucial importance, particularly when considering a broad evaluation of their biological properties.

Various synthetic methods⁵ have been reported to synthesize 2-(amino)ethylphosphonic esters including carbon-phosphorus,^{6–16} carbon-carbon^{17–20} or carbon-nitrogen^{21,22} bond formations. Among these methods, the aza-Michael reaction leading to the formation of a carbon-nitrogen bond appears to be probably the most versatile. However, the efficiency of this reaction depends on the nature of amines that still constitute a severe limitation in some cases. A wide range of primary and secondary amines has been used in reactions engaging the diethyl vinylphosphonate as a coupling partner in the aza-Michael addition. Without being exhaustive the main contributions refer to the use of cyclodextrine,²³ DBU²⁴ or Al_2O_3 ²⁵ as catalyst. Primary amines were shown to react only in the presence of basic catalysts and under extreme temperature conditions and prolonged reaction times.¹ It was also seen that the Michael reaction of primary amines with diethyl vinylphosphonate was complete after 24h at 70°C in presence of ethanol.²⁶ Under these conditions, the reaction between benzylamine and diethyl vinylphosphonate in 1:1 ratio led selectively to the monoaddition. Secondary amines react exothermically with diethyl vinylphosphonate in the absence of solvent; piperidine and dimethylamine constituting relevant examples. Among these substrates, cyclic amines showed good reactivity that was exploited by Baumann et al. for the addition of morpholine to diethyl vinylphosphonate.²⁷ Improvements were recently reported: in 2007, Brindaban²⁸ developed a green procedure for the aza-Michael reaction in water without catalyst or organic solvent, using α,β -unsaturated carboxylic esters, ketones, nitriles and amides; in 2008, Matveeva^{3,29} showed that water as a solvent accelerates the addition of various amines to diethyl vinylphosphonate to yield β -aminophosphonates. Recently, the procedure was extended to Amino acids as suitable N-nucleophiles.^{29–31} Generally, aromatic amines were shown to be inefficient with regards to Michael addition due to the significant influence of nucleophilic and steric properties on the reaction rate. Therefore, for these substrates, improvement of the aza-Michael reaction constitutes a challenging topic.

If β -aminophosphonic esters represent an interesting class of compounds, their corresponding acids are more desirable when considering biochemical processes and corresponding biological relevance. Unfortunately, acids derivatives are not directly synthesizable *via* aza-Michael addition due to function incompatibility. To access this family, hydrolysis of corresponding esters remain the best alternative. Few methods have been reported in the literature. Direct acid catalysed hydrolysis of phosphonic esters require generally drastic temperature conditions as well as the use of strong hydracids ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$).³² On the other hand, base catalysed reactions

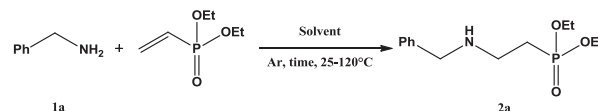
led generally to the formation of the corresponding monoester. Thus, while not catalytic, the use of halogenotrimethylsilanes as hydrolysing agents seemingly represents the best choice. Given the balance between the cost and the reactivity, bromotrimethylsilane constitutes the best compromise.³³

In this paper we report the synthesis of 2-(amino)ethyl phosphonic acids through the aza-Michael addition of amine to diethyl vinylphosphonate followed by hydrolysis, focusing on aromatic amines toward 2-(Arylamino)ethylphosphonic compounds.

2. Results and discussions

2.1. Synthesis of phosphonic esters 2

Initially, we evaluated the influence of various solvents on the aza-Michael equimolar reaction of benzylamine with diethyl vinylphosphonate under inert atmosphere of Argon (Scheme 1), a reaction that was previously described in the literature and for which the authors described optimized conditions (water, r.t., 24 h or water, 100°C, 45 min).³



Scheme 1

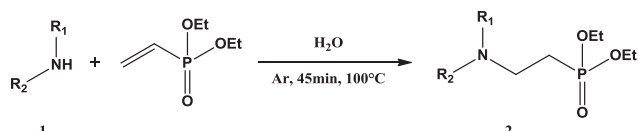
As reported in the table 1, the presence of water has a strong kinetic effect. While the reaction without solvent proceeded quantitatively at 25°C within 11 days (Table 1, entry 1) that carried out at 120°C was completed after 24h. Thus, increasing the reaction temperature allowed to shorten the reaction time in absence of solvent (Table 1, entries 1-4); however, this was accompanied by the formation of side products that decreased chemical yields and selectivity. The use of dry alcoholic solvents like EtOH or MeOH allowed to improve the reaction conditions (Table 1, entries 6 and 8), nevertheless, despite their polar character better results were obtained by adding water (Table 1, entry 7). But none of these conditions compete with reaction in water that was completed within only 45 min at 100°C in high chemical yield (Table 1, entry 5).

Table 1, Aza-Michael addition of benzylamine in different solvent and temperature conditions

Entry	Solvent	T° (°C)	Reaction time	Yield (%) ^[a]
1	No solvent	25	11 days	96
2	No solvent	70	18h	56
3	No solvent	120	18h	86
4	No solvent	120	24h	86
5	H ₂ O	Reflux	45 min	94
6	EtOH	Reflux	45 min	62
7	H ₂ O/EtOH 1/1	Reflux	45 min	87
8	MeOH	Reflux	45min	66

Reaction conditions: 8.4mmol of amine, 8.4mmol of diethyl vinyl phosphonate, 2mL solvent, T°C, time. Solvents are degassed before use ^[a]Isolated yields.

Having demonstrated that water is the solvent of choice to perform this reaction (agreeing with reported literature^{28,34,35}), we next evaluated the aza-Michael additions of primary and secondary amines, focusing particularly on those bearing an aromatic group, to diethyl vinylphosphonate in presence of water (scheme 2). To begin with, amines **1a-i**, namely, benzylamine **1a**, *N*-benzylmethylamine **1b**, *N*-naphthylmethylamine **1c**, dibenzylamine **1d**, 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline **1e**, phenethylamine **1f**, *N*-methylethylenediamine **1g**, Diisopropylamine **1h**, and Dipropylamine **1i** were selected and evaluated in this reaction (see Table 2).



Scheme 2

Table 2. Aza-Michael reaction of diethyl vinylphosphonate and various amines in degassed water according to Scheme 2

Entry	Amine	Product	Reaction time	Yield ^[a] (%)
1		1a 2a	45 min	94
2		1b 2b	45 min	100
3		1c 2c	45 min	75
4		1d 2d	45 min	35
5		1e 2e	45 min	100
6		1f 2f	45 min	97
7		2g ^[b] 2g ^[c]	45 min	100
8		1h 2h	5min	100
9		1i 2i	5min	100

Reaction conditions: 8.4mmol of amine, 8.4mmol of diethyl vinyl phosphonate, 2mL of distilled water, reflux, 5-45min. ^[a]Isolated yields. ^[b]Mono-adduct; Ratio Amine/Diethyl vinylphosphonate = 5:1. ^[c]Bis-adduct; Ratio Amine/Diethyl vinylphosphonate = 1:5

As expected secondary amines were more reactive than primary amines resulting in reaction completion within 45 min. Apart from dibenzylamine **1d** (Table 2, entry 4) that gave a poor selectivity and corresponding poor yield due to possible steric effects, all evaluated amines displayed good and repeatable results giving high yields of at least 75%. The reactions involving *N*-benzylmethylamine **1b** (Table 2, entry 2) and 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline **1e** (Table 2, entry 5) were very selective leading to quantitative yields. The reactivities of diisopropylamine **1h** (Table 2, entry 8) and dipropylamine **1i**

(Table 2, entry 9) are particularly remarkable as quantitative conversions are achieved in only 5 min. In all cases, ¹H NMR showed the disappearance of the vinylic protons at δ~6ppm, and a corresponding appearance of shifts relating to aliphatic protons at δ~2ppm (CH₂P) and δ~2.8ppm (CH₂N), giving proof of reaction. The ³¹P NMR showed one phosphorous species at δ~30ppm attributed to the expected product, differing from the signal of the starting material (δ~17ppm).

The specific case of *N*-methylethylenediamine **1g** requires more details. While the dual reactivity of ethylene diamine was previously described by Odinet and co-workers³ indicating that when the diamine is used in the ratio 1:1, only the mono adducts was formed while bis-addition was observed with a ratio diethyl vinylphosphonate/amine = 1:2. To the best of our knowledge, no example concerning the selectivity of the reaction when engaging a diamine in which primary and secondary amine functionality are present was previously reported. In order to answer this question we then engaged *N*-methylethylenediamine **1g**. As reported in Table 3, using a 1:1 ratio between the amine **1g** and the vinylphosphonate resulted in a mixture of mono- and bis-adduct compounds, in favour of the mono-derivative with a 77% selectivity. Increasing the amine loading to 2 : 1 allowed to enhance the selectivity toward the mono-adduct derivative; the best being achieved by using a ration amine : vinylphosphonate = 5:1. Reacting *N*-methylethylenediamine **1g** with diethyl vinylphosphonate in a ratio 1 : 5 deliver cleanly the expected bis-adduct. Interestingly a lower vinylphosphonate loading allowed already to obtain selectively (i.e; 89%) the bis-adduct.

The structures of both compounds were certified by NMR and Mass analyses. The bis-adduct **2g**₂ deliver clear signal in ³¹P at 30.84 and 30.09 ppm, and ¹³C NMR at 26.14 and 23.31 with C-P coupling constant ¹J(C,P) = 139.1 and 138.4 Hz, respectively, in full agreement with the structure. Additionally, Mass Spectra with (m/z) = 403.21 confirm the identification. As for **2g**₁, the mono-adduct derivative **2g**₁ show signal at 30.15 ppm in ³¹P NMR and at 23.64 ppm in ¹³C NMR with a ¹J(C,P) coupling constant of 139.1 Hz attributed to R(CH₃)NCH₂CH₂PO(OEt)₂ in which the secondary amine function of **1h** reacted with the diethyl vinylphosphonate. This attribution is supported by comparisons to NMR data of **2g**₁ to **2b** versus **2a** and **2f**. Mass spectra with (m/z) = 286.15 support mono-addition. In no case the mono-addition due to the reaction of primary amine side (i.e. R-NH₂) was observed.

Table 3. Optimisation of the reaction of *N*-methylethylenediamine **1g** with diethyl vinylphosphonate and various amines in degassed water according to Scheme 2

		Selectivity (%) ^[a]	
		Mono	Bis
1	1	77	23
1	1,5	46	54
1	2	5	89
1	5	0	100
2	1	97	3
5	1	100	0

Reaction conditions: (8.4.equiv)mmol of amine, (8.4.equiv)mmol of diethyl vinyl phosphonate, 2mL of distilled water, reflux, 45min. ^[a]Determined by GC after calibrating the signals corresponding to the starting materials and the products using analytically pure samples versus *n*-Dodecane.

If aza-Michael addition of evaluated amines to diethyl vinylphosphonate is generally exempt of by-products, impurities and side products were observed for that with *N*-naphthylmethylamine **1c** (Table 2, entry 3). This was interpreted as a consequence of the degradation of **1c** under the reaction conditions. In order to identify the causes of formation of side products, we evaluated the influence of both the atmosphere and the reaction time. Thus several experiments were conducted under either air or inert atmosphere of Argon, with two different reaction times (Table 4).

Table 4, Aza-Michael reaction of diethyl vinylphosphonate with *N*-naphthylmethylamine **1c** in degassed water under different reaction conditions

Entry	Reaction conditions	Conv. (%) ^[a]	Sel. (%) ^[a]	Yield (%) ^[a]
1	45min – Air	75	80	60
2	90min – Air	92	96	88
3	45min – Inert atmosphere	78	96	75
4	90min – Inert atmosphere	92	95	87

Reaction conditions: 8.4mmol of amine, 8.4mmol of diethyl vinyl phosphonate, 2mL of distilled water, reflux, 45min. ^[a]Determined by GC after calibrating the signals corresponding to the starting materials and the products using analytically pure samples versus *n*-Dodecane.

If conversion *versus* diethyl vinyl phosphonate is not affected by the nature of the atmosphere for a given reaction time, the selectivity of the reaction does depend on the nature it; however not linearly. Thus, when working at a run time of 45 min the selectivity of the reaction drops from 96% under inert atmosphere to 80% under air, the influence is less marked when working for 90 min as apparently the same selectivity is achieved (i.e. *ca.* 95%). This indicates that the aforementioned effect would be more pronounced when working at short reaction time (i.e. 45 min) due to the limited conversion. In conclusion, these results showed that the reaction is sensitive toward oxygen, leading probably to the formation of side products due to amine degradation by the dissolved oxygen. To our opinion, this is most likely related to the difficulties in achieving a strictly inert atmosphere when working in water.

Table 5, Aza-Michael reaction of diethyl vinylphosphonate with **10**, **11**, **12**, and **13** in degassed water or water/EtOH

Entry	Amine	Solvent	Reaction time
1		H ₂ O	45 min
2		H ₂ O H ₂ O/EtOH	45 min 6h
3		H ₂ O H ₂ O/EtOH	45 min 6h

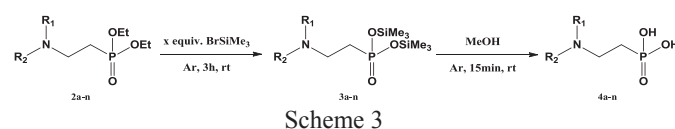
4		H ₂ O/EtOH	45 min 6h
---	--	-----------------------	--------------

With these results in hand, next we evaluated several aromatic amines derived from aniline, as well as carbamates, in order to assess the scopes and limitations of the procedure. Thus, aniline **1k**, ethylaniline **1l**, aminopyrene **1m**, and benzylcarbamate **1n** were engaged in the aza-Michael addition to vinyl diethylphosphonate (Table 5). At first, all reactions were carried out in water. Surprisingly, no product was observed whatever the reaction time. If this assumption agrees with some literature for **1k**,³ it was somewhat unexpected for **1l** that is supposed to be more nucleophilic. Next we envisioned that the lack of solubility of **1l-1n** in water could affect their reactivity, encouraging us to evaluate their reactivity in a mixture H₂O/EtOH (1:1) where these amines are soluble. Unfortunately, under these conditions no product was formed indicating that the limitation of the procedure is closely linked to the nucleophilic character of the engaged amine in such aza-Michael reaction.

2.2. Synthesis of phosphonic acids

As described in introduction, the route to prepare phosphonic acids requires a two step procedure: 1/ the synthesis of phosphonic esters; 2/ the selective hydrolysis to obtain the corresponding acids.

Thus we evaluated the hydrolysis of the previously prepared phosphonic esters **2a-n** toward the corresponding acids **4a-n** using bromotrimethylsilane as cleaving agent. As depicted in scheme 2, this procedure proceeded through the trimethylsilyl intermediates, that were in the range of our reaction sets isolated while this is not required. Such an approach allowed us to optimise the reaction conditions.

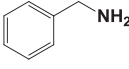
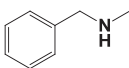
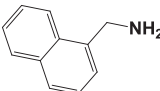
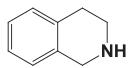
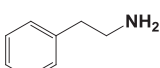
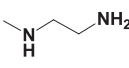


The reaction was monitored by ¹H NMR following both the appearance of a signal related to the protons of trimethylsilyl moiety ($\delta \sim 0$ ppm) and the ratio between these protons and those of the aromatic groups ($\delta \sim 7$ ppm). Additionally, the conversion of the phosphonic ethyl esters toward the corresponding silyl and acid derivatives was monitored by the chemical shifts in ³¹P NMR at each hydrolysis step.

The results reported in table 3 indicate that the ratio phosphonic esters/bromotrimethyl silane depends on the nature of the substrate. Thus, while 4.8 equivalents of bromotrimethyl silane were sufficient to quantitatively hydrolyse the esters **2a** and **5a**, a larger excess (i.e. 6.8 equiv.) should be used when engaging the esters **1a** and **3a**. This is most likely related to the nature of the latter substrates that present a relatively acidic proton on the amine function that can therefore deliver under the reaction conditions the corresponding *N*-silylated compound consuming thus bromotrimethylsilane. Such a hypothesis was confirmed by analysing the crude reaction mixture by ¹H NMR that present in these cases several signals

in the range of -0.5 – 1 ppm attributed to the various *N*- and *O*-trimethylsilyl groups. Thank to the use of a larger excess of bromotrimethylsilane, such a disappointing partial hydrolysis of the phosphonic ethyl esters could be avoided.

Table 6. Hydrolysis of β -aminophosphonic ethyl esters according to scheme 3

Entry	Amine	Equiv. BrSiMe ₃	Product	Yield (%)
1		4.8 6.8	4a	67 100
2		4.8	4b	100
3		4.8 6.8	4c	52 100
4		4.8	4e	100
6		4.8	4f	100
7		4.8	4g₁	100

NMR analyses of the compounds **4a-n** gave data in accordance with the proposed structure. Particularly, in ¹H NMR, the shifts at δ ~ -0.5 – 0.5 ppm related to the appearance of the 18 protons of the trimethylsilyl groups. ³¹P NMR showed a shift at δ ~ 9-11 ppm attributed to the phosphonic trimethylester group, differing from the signal in the starting material (δ ~ 17 ppm). Concerning the target acids **4a-g**, ³¹P NMR presented a shift at δ ~ 19 ppm attributed to the phosphonic acid group. For these compounds, IR analyses showed characteristic large absorption bands between 2500 and 3000 cm⁻¹. Unexpectedly, the double adduct **2g₂** on *N*-methylethylenediamine **1g** did not deliver the corresponding double acid leading to the formation of a single compound those mass spectra and NMR analyses did not correspond to the expected structure. Further characterisations are necessary in order to identify the obtained molecule.

3. Conclusion

Novel 2-(Arylamino)ethyl phosphonic ethyl esters bearing an aromatic moiety were synthesised via a direct aza-Michael addition of the corresponding amines to diethyl

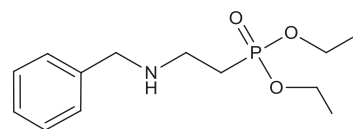
vinylphosphonate. Once optimised the reaction gave nearly quantitative yields toward the expected compounds, except for dibenzylamine that led to low yield due to steric hindrance. These compounds were then further quantitatively transformed to the corresponding acids via an optimised two step hydrolysis.

4. Experimental section

All commercial materials were used without further purification. Analytical thin layer chromatography (TLC) was performed on Fluka Silica Gel 60 F₂₅₄. GC analyses were performed on a HP 4890 chromatograph equipped with a FID detector, a HP 6890 autosampler and a HP-5 column (cross-linked 5% phenyl-methylsiloxane, 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μ m film thickness) with Nitrogen as carrier gas. GC-MS analyses were obtained on a Shimadzu GC-MS-QP2010S equipped with a Sulpelco SLB-5MS column (95% methylpolysiloxane + 5% phenylpolysiloxane, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) with Helium as carrier gas. Ionization was done by electronic impact at 70 eV. Conversions were determined by GC based on the relative area of GC-signals referred to an internal standard (biphenyl) calibrated to the corresponding pure compounds. The experimental error was estimated to be $\Delta_{rel} = \pm 5\%$. Chemical yields refer to pure isolated substances. Purification of products was accomplished by flash chromatography performed at a pressure slightly greater than atmospheric pressure using silica (Macherey-Nagel Silica Gel 60, 230-400 mesh) with the indicated solvent system. Liquid NMR spectra were recorded on a BRUKER AC-250 spectrometer. All chemical shifts were measured relative to residual ¹H or ¹³C NMR resonances in the deuterated solvents: CDCl₃, δ : 7.25 ppm for ¹H, 77.0 ppm for ¹³C; D₂O, δ : 4.79 ppm for ¹H; MeOD, δ : 3.31 ppm (quintet) for ¹H, 49.0 ppm for ¹³C. Data are reported as follows: chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, br = broad). High resolution mass spectra (HRMS) were recorded on a Thermo Finnigan MAT 95 XL spectrometer, with isobutan as reactant gas for CI at the "Centre Commun de Spectrométrie de Masse, UMR5246 CNRS-Université Claude Bernard Lyon 1". **2h** gave analytical analyses in agreement with reported data (CAS Number [500882-07-05]).

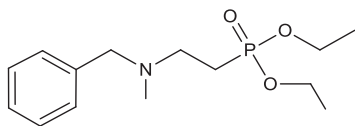
General procedure for the preparation of phosphonic esters.

To a 50 mL round bottom flask fitted with a reflux condenser was added 8.4 $\times 10^{-3}$ mol of amine, 8.4 $\times 10^{-3}$ mol of diethyl vinyl phosphonate and 2 mL of degassed distilled water. The reaction mixture was heated under reflux at 100 °C for 45 min and the water subsequently removed by freeze drying delivering thus analytically pure compounds. The product were characterized by GC, GC-MS, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR, HRMS.

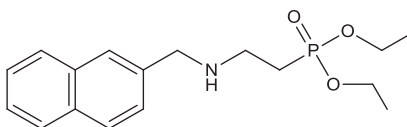


2a was obtained as yellow oil (94%). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ : 7.29-7.14 (m, 5H, C₆H₅), 4.02 (q, *J* = 7.28 Hz, 4H, CH₂O), 3.73 (s, 2H, C₆H₅CH₂), 2.89 (t, *J* = 7.42 Hz, 1H, CH₂NH), 2.83 (t, *J* = 7.34 Hz, 1H, CH₂NH), 2.31 (s, 1H, NH), 1.99 (t, *J* = 7.16 Hz, 1H, CH₂P), 1.91 (t, *J* = 7.24 Hz, 1H,

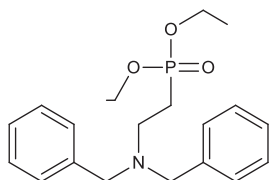
CH_2P), 1.23 (t, $J = 7.00\text{Hz}$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ : 138.63 (Cq-C $_6\text{H}_5$), 128.40 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 128.10 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 127.08 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 61.53 (d, $J = 6.44\text{Hz}$, CH_2O), 53.40 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 42.6 (d, $J = 3.4\text{ Hz}$, CH_2N), 26.24 (d, $J = 137.95\text{Hz}$, CH_2P), 16.39 (d, $J = 6.00\text{ Hz}$, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 30.35. HR ESIMS: calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 272.1410, found m/z 272.1409.



2b was obtained as orange oil (100%). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ : 7.31 – 7.08 (m, 5H, C $_6\text{H}_5$), 3.98 (q, $J = 7.34\text{ Hz}$, 4H, CH_2O), 3.42 (s, 2H, C $_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 2.72 – 2.57 (m, 2H, CH_2N), 2.12 (s, 3H, NCH $_3$), 2.03 – 1.80 (m, 2H, CH_2P), 1.19 (t, $J = 7.07\text{Hz}$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ : 138.28 (Cq-C $_6\text{H}_5$), 128.92 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 128.18 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 127.05 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 61.47 (CH_2N), 61.41 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, CH_2O), 50.30 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 41.34 (CH_3N), 23.6 (d, $J = 138.29\text{Hz}$, CH_2P), 16.35 (d, $J = 6.02\text{Hz}$, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 30.48. HR ESIMS: calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 286.1567, found m/z 286.1572



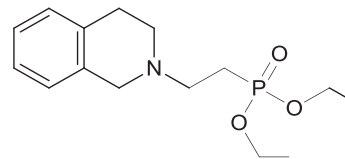
2c was obtained as yellow oil (88%). Noteworthy, the reaction mixture was heated under reflux at 100°C for 90min and under an inert atmosphere. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ : 8.24 – 7.24 (m, 7H, C $_{10}\text{H}_7$), 4.24 (s, 2H, C $_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$), 4.04 (q, $J = 7.12\text{Hz}$, 4H, CH_2O), 3.11 (s, 1H, NH), 3.05 (t, $J = 7.27\text{Hz}$, 1H, CH_2N), 2.99 (t, $J = 7.43\text{Hz}$, 1H, CH_2N), 2.09 (t, $J = 7.32\text{Hz}$, 1H, CH_2P), 2.02 (t, $J = 7.37\text{Hz}$, 1H, CH_2P), 1.25 (t, $J = 7.03\text{Hz}$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ : 134.20 (Cq-C $_{10}\text{H}_7$), 133.82 (Cq-C $_{10}\text{H}_7$), 131.64 (Cq-C $_{10}\text{H}_7$), 128.72 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 128.06 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 126.37 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 126.32 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 125.71 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 125.38 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 123.51 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 61.7 (d, $J = 6.44\text{Hz}$, CH_2O), 50.73 (d, $J = 6.9\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 42.99 (d, $J = 3.2\text{Hz}$, CH_2N), 25.97 (d, $J = 139.43\text{Hz}$, CH_2P), 16.33 (d, $J = 6\text{Hz}$, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 30.20. HR ESIMS: calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 322.1567, found m/z 322.1571



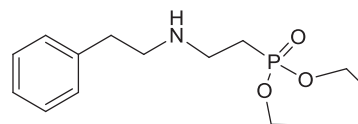
2d was obtained as orange oil (35%). $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$ (361.18) m/z (GC-MS) = 362 $[\text{MH}]^+$.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ : 7.52 – 7.13 (m, 10H, C $_6\text{H}_5$), 4.14 – 3.91 (m, 4H, CH_2O), 3.83 (s, 4H, C $_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 2.80 (ddd, $J = 10.8\text{Hz}$, 7.5, 5.4 Hz, 2H, CH_2N), 2.46 (d, $J =$

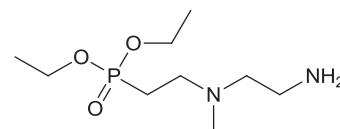
34.5Hz, 2H, CH_2P), 1.35 – 1.11 (m, 6H, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 31.03.



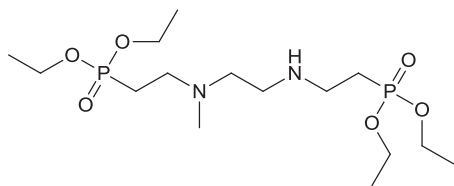
2e was obtained as yellow oil (100%). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ : 7.14 – 6.96 (m, 4H, C $_6\text{H}_4$), 4.07 (q, $J = 7.11\text{Hz}$, 4H, CH_2O), 3.63 (s, 2H, CH_2N), 2.97-2.69 (m, 6H, CH_2N and CH_2), 2.17 – 1.97 (m, 2H, CH_2P), 1.28 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ : 133.93 (Cq-C $_6\text{H}_4$), 133.82 (Cq-C $_6\text{H}_4$), 128.62 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 126.53 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 126.28 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 125.70 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 61.62 (d, $J = 6.46\text{Hz}$, CH_2O), 55.31 (CH_2N), 51.29 (CH_2N), 50.47 (CH_2N), 28.83 (CH_2), 23.98 (d, $J = 139.13\text{Hz}$, CH_2P), 16.43 (d, $J = 6.10\text{Hz}$, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 30.18. HR ESIMS: calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 298.1567, found m/z 298.1572



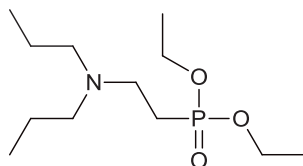
2f was obtained as yellow oil (100%). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ : 7.25 – 7.05 (m, 5H, C $_6\text{H}_5$), 3.96 (t, $J = 7.09\text{Hz}$, 4H, CH_2O), 2.91-2.66 (m, 6H, C $_6\text{H}_5\text{CH}_2$ and CH_2NH), 2.50 (s, NH), 1.90 (t, $J = 7.35\text{Hz}$, 1H, CH_2P), 1.83 (t, $J = 7.43\text{Hz}$, 1H, CH_2P), 1.19 (t, $J = 7.24\text{Hz}$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ : 139.65 (Cq-C $_6\text{H}_5$), 128.57 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 128.37 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 126.10 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 61.46 (d, $J = 6.46\text{Hz}$, CH_2O), 50.67 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 43.11 (d, $J = 3.25\text{Hz}$, CH_2N), 36.09 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 26.27 (d, $J = 139.32\text{Hz}$, CH_2P), 16.33 (d, $J = 5.97\text{Hz}$, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 30.15. HR ESIMS: calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 286.3231, found m/z 286.3235.



2g, was obtained as a colourless viscous oil (100%). ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ : 4.17-3.97 (m, 4H, CH_2O), 3.02 (s, 2H, NH $_2$), 2.84 – 2.74 (m, 2H, CH_2NH_2), 2.73–2.59 (m, 2H, CH_2NCH_3), 2.44 (t, $J = 5.98\text{Hz}$, 2H, CH_2NCH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3N), 2.00-1.86 (m, 2H, CH_2P), 1.30 (t, $J = 7.13\text{ Hz}$, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ : 61.58 (d, $J = 6.48\text{Hz}$, CH_2O), 58.65 ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 50.58 (d, $J = 2\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 41.54 (CH_3N), 38.91 (CH_2NH_2), 23.64 (d, $J = 139.12\text{Hz}$, CH_2P), 16.42 (d, $J = 6.02\text{Hz}$, CH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ : 30.15. HR ESIMS: calcd for $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 239.1519, found m/z 239.1516



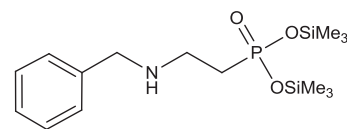
2g₂ was obtained as a colourless viscous oil (100%). ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ: 4.05-3.85 (m, 8H, CH₂O), 3.00 (s, 1H, NH), 2.85-2.7 (m, 2H, CH₂NH), 2.62-2.48 (m, 4H, CH₂NH and CH₂NCH₃), 2.45-2.32 (m, 2H, CH₂NCH₃), 2.08 (s, 3H, CH₃N), 1.98-1.68 (m, 4H, CH₃P), 1.18 (t, *J* = 7.11 Hz, 12H, CH₃). ¹³C NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ: 61.42 (d, *J* = 6.45Hz, CH₂O), 61.37 (d, *J* = 6.46Hz, CH₂O), 55.9 (CH₂N(CH₃)CH₂), 50.42 (d, *J* = 1.45Hz, CH₂N(CH₃)CH₂), 46.45 (CH₂NHCH₂), 43.19 (d, *J* = 2.71Hz, CH₂NHCH₂), 41.37 (CH₃N), 26.14 (d, *J* = 139.07Hz, CH₂P), 23.31 (d, *J* = 138.36Hz, CH₂P), 16.27 (d, *J* = 5.90Hz, CH₃). ³¹P NMR (101 MHz, CDCl₃): δ: 30.84; 30.09. HR ESIMS: calcd for C₁₅H₃₆N₂O₆P₂ [M+H]⁺ 403.2121, found *m/z* 403.2120



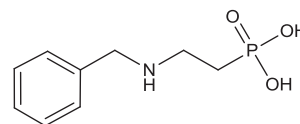
2i was obtained as yellow oil (100%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ: 4.08-3.95 (m, 4H, CH₂O), 2.75-2.66 (m, 2H, (CH₂)₂NCH₂), 2.31-2.25 (m, 4H, CH₂N(CH₂)CH₂), 1.88-1.76 (m, 2H, CH₂P), 1.43-1.31 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 1.251 (t, *J* = 7.15Hz, 6H, OCH₂CH₃), 0.802 (t, *J* = 7.44Hz, 6H, CH₃CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ: 61.63 (d, *J* = 6.28Hz, CH₂O), 55.68 (CH₂NCH₂), 46.93 ((CH₂)₂NCH₂), 22.90 (d, *J* = 137.00Hz, CH₂P), 20.54 (CH₂CH₂CH₃), 16.63 (d, *J* = 6.33Hz, OCH₂CH₃), 12.05 (d, *J* = 6.33Hz, CH₂CH₂CH₃). ³¹P NMR (160 MHz, CDCl₃): δ: 32.40. GC-MS: calcd for C₁₂H₂₈NO₃P M⁺ 265.32; found *m/z* [M⁺] 265.20 (7.5%); [M-C₂H₅] = 236.15 (100%); [M-PO(OC₂H₅)₂] = 114.15 (70%); [N(C₃H₇)₂] = 100.15 (65%).

General procedure for the preparation of phosphonic acids.

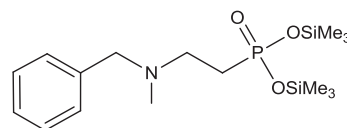
To a three necked round bottom flask fitted with a reflux condenser, an argon bubbler and a dropping funnel was added 8.4x10⁻³mol β-aminophosphonic ethyl ester and the system was purged under an argon flow for 5min. Following this, 2.4 equivalents of bromotrimethylsilane (2.0x10⁻²mol, 2.64mL) for the synthesis involving secondary amines or 3.4 equivalents of bromotrimethylsilane (2.86x10⁻²mol, 3.77mL) for the synthesis involving primary amines were added dropwise to the reaction mixture. The reaction mixture was subsequently stirred at room temperature for 3h. The air and moisture sensitive intermediate **b** was characterised by ¹H and ³¹P NMR. To the reaction mixture was added an excess of methanol (10mL) at room temperature over 15min under inert atmosphere. After removing the volatile compounds (solvent, silylated side products), the analytically pure phosphonic acid **1-5c** were obtained and characterised by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR, and IR.



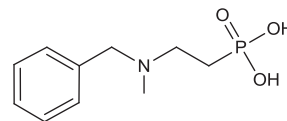
3a ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ: 7.42 – 6.84 (m, 5H, C₆H₅), 3.93 – 3.58 (m, 2H, C₆H₅CH₂), 3.17 (q, *J* = 7.22 Hz, 2H, CH₂NH), 2.97 – 2.55 (m, 2H, CH₂P), 0.13 – -0.34 (m, 18H, SiCH₃). ³¹P NMR (101 MHz, CDCl₃): δ: 21.43.



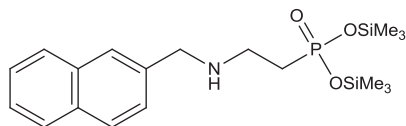
4a was obtained as a white solid (100%). C₉H₁₄NO₃P (215.29). FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3600-3300m (νN-H); 2960-2850s (νC-H); 2700-2560m (νO-H); 1600m (νC=C); 1470-1430m (δC-H), 1240-1180s (νP=O), 1167-1006m (νP-O, P-C); 720w (νC-H), 710-685s (mono-substituted benzene ring). ¹H NMR (250 MHz, MeOD): δ: 7.46 – 7.15 (m, 5H, C₆H₅), 4.14 (s, 2H, C₆H₅CH₂), 3.19 (dt, *J* = 16.8, 5.3 Hz, 2H, CH₂NH), 2.04 – 1.80 (m, 2H, CH₂P). ¹³C NMR (62.9 MHz, MeOD): δ_{ppm}: 130.66 (Cq-C₆H₅), 129.38 (CH-C₆H₅), 128.97 (CH-C₆H₅), 128.56 (CH-C₆H₅), 50.38 (CH₂-C₆H₅), 41.92 (CH₂N), 23.91 (d, *J* = 138.35Hz, CH₂P). ³¹P NMR (101 MHz, MeOD): δ: 19.91. Elemental Analysis: calc.: C, 50.23; H, 6.56; N, 6.51; O, 22.31; P, 14.39 – Found: C, 50.53; H, 6.58; N, 6.48; P, 14.34.



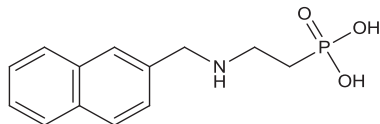
3b ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): δ: 7.10-7.58 (m, 5H, C₆H₅), 3.14 (s, 2H, C₆H₅CH₂), 2.45 (dt, *J* = 7.3, 5.4 Hz, 2H, CH₂N), 2.02 (s, 3H, CH₃N), 1.74 (m, 2H, CH₂P), -0.11 (d, *J* = 52.9 Hz, 18H, SiCH₃). ³¹P NMR (101 MHz, CDCl₃): δ: 11.32.



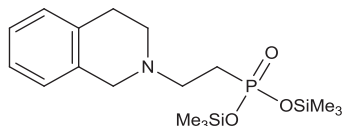
4b was obtained as viscous colourless oil (100%). C₁₀H₁₆NO₃P (229.21). FT-IR (KBr) (cm⁻¹): 3002-2823s (νC-H); 2749-2625m (νO-H); 1652m (νC=C); 1489-1436m (δC-H), 1262-1138s (νP=O), 1138-999m (νP-O, P-C); 740w (νC-H), 727-688s (mono-substituted benzene ring). ¹H NMR (250 MHz, D₂O): δ: 7.53 – 7.26 (m, 5H, C₆H₅), 4.35 (dd, *J* = 14.7, 8.2 Hz, 1H, CH₂N), 4.21 – 4.02 (m, 1H, CH₂N), 3.48 – 3.06 (m, 2H, C₆H₅CH₂), 2.68 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, CH₂P). ¹³C NMR (62.9 MHz, MeOD): δ: 130.41 (Cq-C₆H₅), 129.42 (CH-C₆H₅), 129.39 (CH-C₆H₅), 128.73 (CH-C₆H₅), 58.65 (CH₂-C₆H₅), 51.87 (CH₂N), 37.78 (CH₃N), 23.00 (d, *J* = 130.46Hz, CH₂P). ³¹P NMR (101 MHz, D₂O): δ: 18.00. Elemental Analysis: calc.: C, 52.40; H, 7.04; N, 6.11; O, 20.94; P, 13.51 – Found: C, 52.34; H, 7.00; N, 6.07; P, 13.48.



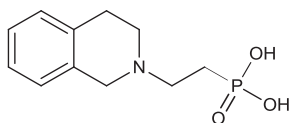
3c ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (s, 1H, C_{10}H_7), 8.00 – 7.61 (m, 2H, C_{10}H_7), 7.61 – 7.18 (m, 4H, C_{10}H_7), 4.46 – 4.22 (m, 2H, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$), 3.12 – 2.80 (m, 2H, CH_2NH), 2.28 – 1.95 (m, 2H, CH_2P), 0.34 – -0.35 (m, 18H, SiCH_3). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 9.11.



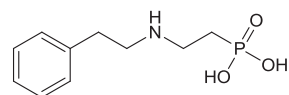
4c was obtained as orange solid (100%). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$ (265.35). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3630-3250m (vN-H); 2960-2850s (vC-H); 2700-2560m (vO-H); 1574m (vC=C); 1479-1450m ($\delta\text{C-H}$), 1123-1003m (vP-O, P-C); 1239-1179s (vP=O), 766s (naphthalene), 795m (mono-substituted benzene ring). ^1H NMR (250 MHz, MeOD) δ : 8.21 (s, 1H, C_{10}H_7), 8.05 (dd, J = 28.7, 20.9 Hz, 2H, C_{10}H_7), 7.73 – 7.47 (m, 4H, C_{10}H_7), 4.76 (d, J = 3.4 Hz, 2H, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$), 2.12 (ddd, J = 36.1, 22.1, 14.2 Hz, 2H, CH_2N), 1.29 (ddd, J = 28.4, 17.8, 10.7 Hz, 2H, CH_2P). ^{13}C NMR (62.9 MHz, MeOD) δ : 135.43 (Cq- C_{10}H_7), 132.61 (Cq- C_{10}H_7), 131.70 (Cq- C_{10}H_7), 130.49 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 130.14 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 128.58 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 128.32 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 127.67 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 126.55 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 123.96 ($\text{CH-C}_{10}\text{H}_7$), 49.92 ($\text{CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_7$), 44.19 (CH_2N), 25.53 (d, J = 139.10 Hz, CH_2P). ^{31}P NMR (101 MHz, MeOD) δ : 20.52. Elemental Analysis: Calc.: C, 58.87; H, 6.08; N, 5.28; O, 18.10; P, 11.68 – Found: C, 58.83; H, 6.02; N, 5.24; P, 11.63.



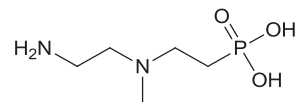
3e ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) δ : 7.10 (m, 4H, C_6H_4), 4.10 (m, 3H, CH_2N and $\text{CH}^a\text{H}^b\text{N}$), 3.03 (m, 5H, CH_2N , $\text{CH}^a\text{H}^b\text{N}$ and CH_2), 2.11 (m, 2H, CH_2P), 0.38 – -0.11 (m, 18H, SiCH_3). RMN ^{31}P (101 MHz, CDCl_3) δ : 11.50.



4e was obtained as orange solid (100%). $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$ (245.25). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3033-2854s (vC-H); 2784-2519m (vO-H); 1650m (vC=C); 1469-1401m ($\delta\text{C-H}$), 1229-1181s (vP=O), 1180-1090m (vP-O, P-C); 765-724w (bisubstituted aromatic ring). ^1H NMR (250 MHz, MeOD) δ : 7.11-7.38 (m, 4H, C_6H_4), 4.38 (s, 2H, CH_2N), 3.82 (t, J = 16.6 Hz, 1H, $\text{CH}^a\text{H}^b\text{N}$), 3.64 – 3.30 (m, 3H, $\text{CH}^a\text{H}^b\text{N}$ and CH_2), 2.00 (ddd, J = 22.3, 15.0, 7.2 Hz, 2H, CH_2P). ^{13}C NMR (62.9 MHz, MeOD) δ : 132.04 (Cq- C_6H_4), 129.90 (Cq- C_6H_4), 129.52 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 128.84 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 128.31 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 127.88 ($\text{CH-C}_6\text{H}_4$), 54.08 (CH_2N), 52.82 (CH_2N), 51.01 (CH_2N), 26.53 (CH_2), 24.18 (d, J = 136.94 Hz, CH_2P). ^{31}P NMR (101 MHz, MeOD) δ : 11.39. Elemental Analysis: Calc.: C, 54.77; H, 6.69; N, 5.81; O, 19.90; P, 12.84 – Found: C, 54.73; H, 6.65; N, 5.78; P, 12.81.



4f was obtained as yellow oil (100%). $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$ (229.21). FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3600-3280m (vN-H); 2902-2850s (vC-H); 2700-2560m (vO-H); 1644m (vC=C); 1482-1440m ($\delta\text{C-H}$), 1248-1180s (vP=O), 1167-1012m (vP-O, P-C); 765w (vC-H), 710-685s (mono-substituted benzene ring). ^1H NMR (250 MHz, MeOD) δ : 7.36 – 7.12 (m, 5H, C_6H_5), 2.95-2.85 (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ and CH_2NH), 2.56 (s, N H), 1.85 – 1.62 (m, 2H, CH_2P). ^{13}C NMR (62.9 MHz, MeOD) δ : 137.57 (Cq- C_6H_5), 130.03 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 129.80 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 128.35 ($\text{CH-C}_6\text{H}_5$), 49.87 (CH_2NH), 44.19 (CH_2NH), 33.43 ($\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 25.62 (d, J = 139.59 Hz, CH_2P). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 21.58. Elemental Analysis: Calc.: C, 52.40; H, 7.04; N, 6.11; O, 20.94; P, 13.51 – Found: C, 52.39; H, 7.08; N, 6.13; P, 13.49.



4g was obtained as yellow oil (100%). $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (182.15) FT-IR (KBr) (cm^{-1}): 3600-3280m (vN-H); 3035-2852s (vC-H); 2710-2583m (vO-H); 1620-1556m (δNH_2); 1482-1440m ($\delta\text{C-H}$), 1246-1176s (vP=O), 1175-998m (vP-O, P-C); 743w (vC-H). ^1H NMR (250 MHz, MeOD) δ : 2.98 (s, 2H, NH_2), 2.88-2.65 (m, 2H, CH_2NH_2), 2.69-2.58 (m, 2H, CH_2NCH_3), 2.55-2.41 (m, 2H, CH_2NCH_3), 2.12 (s, 3H, CH_3N), 1.98-1.79 (m, 2H, CH_2P). ^{13}C NMR (62.9 MHz, MeOD) δ : 58.05 ($\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2$), 51.58 ($\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)CH}_2$), 42.03 (CH_3N), 38.93 (CH_2NH_2), 21.18 (d, J = 138.91 Hz, CH_2P). ^{31}P NMR (101 MHz, MeOD) δ : 21.32. Elemental Analysis: Calc.: C, 32.97; H, 8.30; N, 15.38; O, 26.35; P, 17.00 – Found: C, 32.95; H, 8.29; N, 15.40; P, 17.05.

References and notes

- Palacios, F.; Alonso, C.; de los Santos, J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 899-931.
- Gumienia-Kontacka, E.; Galezowska, J.; Drag, M.; Lataika, R.; Kafarski, P.; Kozlowski, H. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1632-1636.
- Matveeva, E. V.; Petrovski, P. V.; Odinets, I. L. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6129-6133.
- Horiguchi, M.; Kandatsu, M. *Nature* **1959**, *184*, 901.
- Dembitsky, V. M.; Al Quntar, A. A. A.; Haj-Yehiaa, A.; Srebnik, M. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, *2*, 91-109.
- Odinets, I. L.; Artyushin, O. I.; Shevchenko, N.; Petrovskii, P. V.; Nenajdenko, V. G.; Roschenthaler, G.-V. *Synthesis* **2009**, 577-582.
- Michaelis, A.; Kaehne, R. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **1898**, *31*, 1048-1055.
- Boutagy, J.; Thomas, R. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 87-99.
- Arbuzov, A. E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *38*, 687.
- Bhattacharya, A. K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 415-430.
- Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3595-3598.
- Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Synthesis* **1981**, 56-57.
- Hirao, T.; Masunaga, T.; Yamada, N.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 909-913.

14. Kalek, M.; Ziadi, A.; Stawinski, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4637-4640.
15. Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3595-3598.
16. Gooßen, L. J.; Dezfili, M. K. *Synlett* **2005**, 445-448.
17. Pavan, M. P.; Manab, C.; Swamy, K. C. K. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 5927-5940.
18. Tarabay, J.; Al-Maksoud, W.; Jaber, F.; Pinel, C.; Prakash, S.; Djakovitch, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *388*, 124-133.
19. Xu, Y.; Jin, X.; Huang, G.; Huang, Y. *Synthesis* **1983**, 556-558.
20. Al-Maksoud, W.; Mesnager, J.; Jaber, F.; Pinel, C.; Djakovitch, L. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3222-3231.
21. Makarov, M. V.; Rybalkina, E. Y.; Roeschenthaler, G.-V.; Short, K. W.; Timofeeva, T. V.; Odinet, I. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 2135-2144.
22. Vicario, J.; Aparicio, D.; Palacios, F. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 452-455.
23. Surendra, K.; Srilakshmi-Krishnaveni, N.; Sridhar, R.; Rama-Rao, K. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2125-2127.
24. Chang-Eun, Y.; Mi-Jeong, K.; Moon-Kim, B. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 904-909.
25. Xin, A.; Xin, W.; Jin-ming, L.; Ze-mei, G.; Tie-ming, C.; Run-tao, L. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5373-5377.
26. Schmider, M.; Müh, E.; Klee, J. E.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9548-9555.
27. Baumann, T.; Stamm, H. *Chem. Zeit.* **1983**, *107*, 307-313.
28. Brindaban, C. R.; Subhash, B. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 141-143.
29. Matveeva, E. V.; Petrovskii, P. V.; Klemenkova, Z. S.; Bondarenko, N. A.; Odinet, I. L. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 964-970.
30. Matveeva, E. V.; Shipov, A. E.; Odinet, I. L. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2011**, *186*, 698-706.
31. Matveeva, E. V.; Shipov, A. E.; Petrovskii, P. V.; Odinet, I. L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6562-6565.
32. Pelaprat, N.; Rigal, G.; Boutevin, B. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 1189-1197.
33. McKenna, C. E. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *2*, 155-158.
34. Odinet, I. L.; Matveeva, E. V. *Curr. Org. Chem.* **2010**, *14*, 1171-1184.
35. Odinet, I. L.; Matveeva, E. V. *Russ. Chem. Rev.* **2012**, *81*, 221-238.

Annexe 2 : Référence Polypropylène ammonium

CREAT

Chargaux Recherches Études Applications Textiles

CREAT S.A.S. -BP50092- 80202 Péronne Cedex (France)

Tel+33(0) 322 838 383 Fax : +33 (0) 322 838 354

Référence Produit : BSAP700-02

Polypropylène ammonium

Désignation :	AET strong base
Matrix :	Polypropylène
Functional group :	Ammonium
Counter ion :	Cl-
Exchange capacity :	1,4 meq/g « acid-base titration »
Presentation :	White non woven
Grammage	700 g/m ²
Thickness :	2 mm

Annexe 3 : Référence Polypropylène carboxylique

CREAT

Chargers Recherches Études Applications Textiles

CREAT S.A.S. -BP50092- 80202 Péronne Cedex (France)
Tel+33(0) 322 838 383 Fax : +33 (0) 322 838 354

Référence Produit : BSAP700-01

Polypropylène carboxylique

Désignation :	TEC caractère Acide faible
Matrice :	Polypropylène
Groupements fonctionnels :	Carboxylique
Forme ionique :	H+
Capacité d'échange :	2,7 meq/g « dosage acido-basique »
Présentation :	Non-tissé Blanc
Grammage	700 g/m ²
Epaisseur :	3 mm